

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

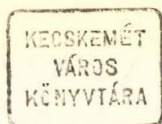
**XVIII. ÉVFOLYAM 1912.**

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ERSZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912.





# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT.

XVIII. évfolyam. 1912.

## TARTALOM.

### Önálló dolgozatok.

	Oldal
Egy új gallacetophenontrimethyléter szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	1
A színes reakciók értékelése. Irta: <i>Kazay Endre</i> ... ..	5
Adatok az elemi gyökök izomériájához. Irta: <i>Kazay Endre</i> ... ..	12
Érdekes módszer a folyós és szilárd zsírsavak meghatározására. Irta: <i>Dr. Dubovitz Hugó</i> ... ..	17
Egyszerű eljárás szilárd zsírdekok fajsúlyának meghatározására. Irta: <i>Kazay Endre</i> ... ..	20
Az arany-ezüst ötvözetek feloldása királyvízben. Irta: <i>Loczka József</i>	21
A lithium-aluminumsilikátok thermoanalízise. Irta: <i>Dr. Balló Rezső</i>	33
Ugyanannak folytatása és vége ... ..	49
A korpa üszögspóratartalmának mennyiségi meghatározása. Irta: <i>Dr. Gróh Gyula</i> ... ..	65
A glükosyringasav szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ... ..	68
Különböző katalizátorok hatása a nátriumperborátra. Irta: <i>Dr. Berkó József</i> ... ..	81
A tej kapillaritása. Irta: <i>Kazay Endre</i> ... ..	86
A glükovanillinsav és a glükoparaoxybenzoésav szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ... ..	103
Újabb adatok a kékszínű molybdénoxid módosulataihoz. <i>Dr. Scheitz Pál</i> hagyatéka nyomán közli: <i>Kreybig Lajos</i> ... ..	121
Vizsgálatok a folyós racemtestek létezéséről. Irta: <i>Gróh Gyula</i> ...	129
A pentamethyldigallussavmethyléter szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i>	135
Új, szintézissel létesített glükozidok. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ...	177

### Eredeti közlemények.

Az alkoholos erjedés chemiai szempontból. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i>	24
Ugyanannak folytatása és vége ... ..	42
Adalékok a tokaji asszúborok illanósavtartalmához. Irta: <i>Dr. Szilágyi Gyula</i> ... ..	55

	Oldal
Elektrolitikus vasfinomítási eljárások. Irta: <i>Czakó Miklós</i> ... ..	58
Vízisztítás permutittal. Irta: <i>Brandenburg Róbert</i> ... ..	63
Dohánylevelekben a citromsavnak, almasavnak és oxálsavnak mennyiségi meghatározásáról. Irta: <i>Krampera Gyula</i> ... ..	71
A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban. Irta: <i>Obermayer Ernő</i> ... ..	75
Ugyanannak folytatása ... ..	88
„ „ és vége ... ..	107
A cément szabad mésztartalmának meghatározása. Irta: <i>Brandenburg Róbert</i> ... ..	78
A réz mennyiségi meghatározása nátrium hypophosphittal. Irta: <i>Dr. Windisch Rikárd</i> ... ..	97
Az oldásfolyamat alkalmával nyilvánuló affinitáshatásokról. Irta: <i>Rózsa Mihály</i> ... ..	113
Különböző módon előállított oxy- és hydrocellulózok megvizsgálása. Irta: <i>Szaffka Tihamér</i> ... ..	123
Ugyanannak folytatása és vége ... ..	137
A thioindoxylről. Irta: <i>Dr. Szász Dezső</i> ... ..	145
Ugyanannak folytatása és vége ... ..	161
Rádioaktivitás és atómelmélet. Irta: <i>Dr. Weszelszky Gyula</i> ... ..	154
Ugyanannak folytatása és vége ... ..	171
Az 1911-iki évben forgalomba került azófestékek. Irta: <i>Dr. Sz. Szathmáry László</i> ... ..	181
A tej és tejtermékek vizsgálata és megítélése. Irta: <i>Dr. 'Sigmond Elek</i> ... ..	186

## Ismertetések a chemia haladásáról.

A külföldön megjelent nevezetesebb dolgozatok kivonata.

### Anorganikus chemia.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

A kénessav vizes oldatának elektrolites oxidációjáról. — Az alumini- umamalgám oxidációjáról ... ..	188
Feketefosfor néven ismeretes termék összetételéről. — Léghijas térben végzett thermitreakciók. — Szénnel végzett vasoxid-redukció- ról. — A kolloidréz újabb keletkezési módjáról ... ..	189
Egy kénegető kemenczében talált kristályos arzénsulfátról. — Mi az oka annak, hogy a nátrium és a kálium különbözőképpen visel- kednek vízzel szemben. — A rádium hatása az ammóniára. — A bőr tulajdonságai és előállítása ... ..	190



Nikkelszivacs előállítása nikkelvegyületekből. — Folyós oxigén elpárologtatása útján előállott szilárd oxigén. — Új elem fölfedezése, a mely valószínűleg a platinacsoporthoz tartozik	191
A neon diffúziójáról forró kvarczon keresztül. — A konyhasó kristályformájának változása az oldószer szerint. — A higanygőz hatásairól	192

### Chemiai technologia.

Rovatvezető: *Dr. Jámber József.*

Finoman eloszlatott kovasav alkalmazhatósága. — Rézbevonatú acél. — A bor szintelenítésére használatos szénben levő arzén	47
Festéket létesítő baktérium. — A nyersvas faj- és megmerevedési hője. — Ammónia előállítása nitrogénből és hidrogénből. — A robbantózelatin ön bomlása. — Fémsulfidok különválasztása	48
Ibolyántúli sugarak hatása az erjedésben lévő borra. — Nehány mesterséges festőanyag diffúzióképessége. — Az ibolyántúli sugarak hatása a bor ecetsavas erjedésére	64

### Elektrochemia.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon.*

Kétfázisú, telítetlen, szerkezeti izomer savak vezetőtehetsége. — Eljárás lyukacsos fémbevonatok előállítására elektrolizisekkel. — Ólom akkumulátor-lemezek hatékony anyagának előállítására szolgáló eljárás. — Tüzelőanyag-elemekről	15
Elektrolit aluminium-czellák számára. — Laboratóriumi készülék fluor előállítására. — A fluor-oxigén vegyületéről. — Arzén- és bór-trichlorid redukciója	16

### Erjedéssel kapcsolatos termékek és jelenségek.

Rovatvezető: *Osztróvszky Antal.*

Pentózik viselkedése erjedő folyadékokban. — A fény hatása a must erjedésére	160
Az Amylomyces Rouxiról. — Zimáz friss plazmolizált élesztőből	175
Enzimek hatása a növények lélekzésére	176
Az acetonnal előlt élesztősejtek erjesztő tulajdonságainak megváltozása	187
Az alkoholos erjedés mechanizmusához	188

### Gyógyszerészeti chemia.

Rovatvezető: *Széll László.*

Gyógynövények sterilizálása és szárítása. — A Strophantus-magvak érték meghatározása. — A sapo kalinus zsírsavmaradékának szabatos meghatározása. A bismuthum subsalicylicum előállítása	32
A terpentinolaj elemzése	192

## Szerves chemia.

Rovatvezető: Dr. Bittó Béla.

A methylxanthin új szintéziséről	Oldal
Meteloidin, új alkaloid a solanaecákából. — Az inaktív $\delta$ -conicein szintézise	78
A $\beta$ -conicein (1- $\alpha$ -allylpiperidin) szintézise. — A pseudoconhydrin szerkezetéről. — A $\gamma$ -picolylalkin, $\gamma$ -pipecolylalkin- és chinuclidinről	79
A cyanursav új előállítási módja carbamidból. — Borthiocyanat	80
A chloralsavakról. — Az aromás nitró- és nitrosószármazékok oxidá- cziójáról ammoniumpersulfáttal. — A glutaminsav és asparaginsav oxidálása hidrogénperoxiddal. — A szabályos butinról s néhány származékáról	94
A thioformamidról. — A Hofmann-Curtius-féle, Beckmann-féle és a benzylsavátalakulásról. — Carbonylcarbonid, mint a húgsav oxidálási terméke	95
Új eljárás ammoniumrhodanát és thiocarbonid előállítására	96
Új módszer az acylazoarylek előállítására. — Eljárás alkalifémformiat előállítására. — A papaverin szintézise	110
Eljárás indal előállítására. — Az aldehidek és ketonok újabb általános érvényű reakciójáról. — Eljárás szerves dithiosavak (carbothio- savak) előállítására. — Eljárás a nyolcz helyzetben helyettesített xanthin-, illetőleg guanin-származékok előállítására. — A nitro- benzol sajátos keletkezéséről m. dinitrobenzoldból	111
A cheirolin ismerete. — Eljárás az anthrachinonsorozat mercaptánainak előállítására. — Új, általános érvényű módszer aromás aldehidek szintézisére. — Néhány új vanillin-szintézisről. — Az amino- savak, peptonok és proteinek katalitikus hatásáról bizonyos szintéziseknél	112
A phenolok és aminek acylezéséről. — Szénsubnitrid $C_4N_2$ . — Aromás ketonok katalitikus előállítása. — A legegyszerűbb zsírról, a glyceryltriformiátról. — Az aldehidek és indol szintéziséről	127
Új brómozó eljárás. — A tiszta cyanamid egyszerű előállítási módja. — Eljárás bromdiaethylacetylcarbamid előállítására. — Új mód- szer isochinolinbázisok szintézisére	128
A kor hatása az ánizsolaj összetételére. — A guaninnak xanthinná való átalakításáról sósavval. — A cheirolinról, a cheiranthus cheiromagjának mustárolajáról. Megbontása és szintézise. — A $C=C=C$ típusú két kettős kötést tartalmazó (conjugált) szénhidrogének polimerizálódásáról	143
	144

## Könyvismertetés.

Festschrift W. Nernst zu seinem 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern. Irta: Sailer Géza	176
--	-----

## Melléklet.

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: Gsell János	145—298
--	---------



4165.  
779.  
1912.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

ILOSVAY LAJOS

1912. JANUÁRIUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 1. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
GSELL JÁNOSTÓL

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

---

	Oldal
Egy új gallacetophenontrimethyléter szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ...	1
A színes reakciók értékelése. Irta: <i>Kazay Endre</i> ...	5
Adatok az elemi gyökök izomeriájához. Irta: <i>Kazay Endre</i> ..	12

### CHEMIA HALADÁSA.

#### ELEKTROCHEMIA.

Rovatvezető: *Lechner Gedeon*.

Kétbázisú, telítetlen, szerkezeti izomer savak vezetőtehetsége. — Eljárás lyukacsos fémbevonatok előállítására elektrolizissal. — Ólom akkumulátorlemezek hatékony anyagának előállítására szolgáló eljárás. — Tüzelőanyag-elemekről ...	15
Elektrolit aluminium-czellák számára. — Laboratóriumi készülék fluor előállítására. — A fluor-oxigén vegyületéről. — Arzén- és bórtrichlorid redukciója	15

#### MELLÉKLET :

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> ...	145—160
---	---------

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztéssel; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.

---



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR  
**CHEMIAI FOLYÓIRAT**  
HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVIII. KÖTET.

1912. JANUÁRIUS.

1. FÜZET.

## Egy új gallacetophenontrimethyléter szintézise.<sup>1</sup>

Irlta: *Mauthner Nándor.*

A pyrogallolból az elmélet szerint két monomethylketon származtatható le, melyek közül eddig csak egy ismeretes, még pedig a *N e n c k i* és *L i e b e r*<sup>2</sup> által a pyrogallolból jégeczet és zinkchlorid hatására előállított 2, 3, 4 trioxymethylketon. A trioxybenzolok különböző származékai, melyekben a helyettesítő gyökök a gallussavban levő gyökök helyzete szerint vannak, nagyon elterjedt vegyületek a növényországban és ez indított arra, hogy az izomer vegyület szintézisét megkísérleljem. A 3, 4, 5 trimethoxy-1-methylketont sikerült két különböző szintézis szerint előállítanom.

Első esetben a trimethylgallusaldehydből indultam ki, mely vegyület szintézisét több évvel ezelőtt<sup>3</sup> ismertettem. Rövid ideje, hogy *Schlotterbeck* és *Meyer H*<sup>4</sup> azt a megfigyelésüket közzölték, hogy az aromás aldehidek éteres oldatban, fölös diazomethan hatására ketonokká alakulnak. A trimethylgallusaldehyd fölös diazomethan jelenlétében több heti állás közben a keresett trimethoxymethylketonná változik át.

A második előállítási módszernél a trimethoxybenzoylecetsavétért állítottam elő trimethylgallussavas alkylnak és ecetsavas aethylnek fémes nátrium- mal való kondenzációja útján. Az ily módon létesített trimethoxy-1-methylketonná alakul át. Ezt az új gallacetophenontrimethylétert munkám kísérleti részében több származéka útján jellemeztem.

<sup>1</sup> A budapesti m. kir. tud.-egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Előadta a Kir. M. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1910. október 25-én tartott ülésén. Megjelent a Journ. für prakt. Chemie, 1910, [2] 82, 2.5. is.

<sup>2</sup> J. pr. [2] 23, 151, 538 (1881).

<sup>3</sup> Ber. 41, 920 (1908).

<sup>4</sup> Ber. 40, 479 (1907); Ber. 40, 847 (1907).



### Kísérleti rész.

#### A diazomethan hatása a trimethylgallusaldehydre.

A reakcióhoz szükséges trimethylgallusaldehydet a már előbb ismertetett<sup>1</sup> eljárás szerint állítottam elő. A fölös diazomethannak 14 napig tartó hatása után még kevés változatlan aldehyd maradt vissza.

8 g. jól kiszáritott trimethylgallusaldehydet kevés fémes nátriummal szárított benzolban oldunk és az oldatot 100 cm<sup>3</sup> víztől és alkoholtól mentes éterbe öntjük. Ezután 25 g. nitrosomethylurethanból ismert módon fejlesztett diazomethant 250 cm<sup>3</sup> víztől mentes éterben gyűjtünk. A diazomethan éteres oldatát az aldehyd oldatához elegyítjük. Csak kevés gázfejlődés áll be, mely valószínűleg kis mennyiségű víz és alkohol jelenlététől ered. A keveréket 14 napig állani hagyjuk és ezután a még mindig sárgaszínű reakciós keverékből a fölös diazomethant az éter lepárlása által eltávolítjuk. Legnagyobb rész 10 mm. nyomás alatt 173—174 C° között desztillál át és a termelési hányad 80%. A desztilláló lombikban kis mennyiségű magasabb forráspontú sárga olaj marad vissza, melynek további vizsgálatával nem foglalkoztam. A részleges lepárlással elválasztott olajat rövid ideig vacuum-száritóban hagytam állni, miközben fehér kristályok váltak ki. E kristályokat szűrőre gyűjtve, az átszivárgott olajat újból szárítóba tettem. Rövid állás után új kristályosodás történik, mikor az egészet máztalan porcellántányérra öntöttem és egészen megszáritottam. A kristályokat eltávolítottam és a szétaprózott porcellántányért éterrel oldjuk ki. Mind az első, mind a második kristályosodás terméke változatlan trimethylgallusaldehyd. Az éteres oldatból az oldószert lepároltam és visszamaradt olajat megszakgatva pároltam le, miközben 10 mm. nyomás alatt 173—174 C° közt desztillál át. Ez az olaj nemsokára megdermed és ligroinból átkristályosítva, 72 C°-on olvadó tűkben válik ki.

0.1684 g. anyag adott: 0.3873 g. CO<sub>2</sub>-t, 0.1053 g. H<sub>2</sub>O-t, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 62.85%, H = 6.66%.

Kísérletileg talált értékek: C = 62.70%, H = 6.94%. Ez a vegyület a keresett 3,4,5 trimethoxy-1-methylketon és származékai által a második módszer szerint előállított ketonnal azonosnak bizonyult. Mint-hogy e ketonnak forráspontja nagyon közel van a trimethylgallusaldehydéhez, desztillálással nem különíthetők el egymástól. A fentebbi elkülönítés módja hosszas és fáradságos, ezért az alábbi módszert dolgoztam ki előállítására.

<sup>1</sup> Loc. cit.



### 3,4,5 trimethoxy-1-benzoylecetsavéter.

A gallacetophenon előállításához szükséges trimethoxybenzoylecetsavétert már Perkin és Weizmann<sup>1</sup> úgy állították elő, hogy a trimethylgalloylchloridból egy az acetylecetsavaethyl nátriumsójából előállított trimethoxybenzoylacetylecetsavas aethylből a széndioxid elemeit küszöbölték ki. Én e vegyületet a trimethylgallussavmethyléternek és ecetsavas aethyléternek fémes nátriummal való kondenzációja útján állítottam elő Claisen módszere szerint. E reakciónál tekintetbe kellett venni Kostanecki-nek és Lampe-nek<sup>2</sup> azt a megfigyelését, hogy a trimethylgallussav származékainak redukciójakor a methoxylgyököket hidrogén helyettesíti. A választottam kísérleti körülmények között nincs mellékreakció és a kondenzáció rendes módon történik.

A trimethylgallussavmethylétert, melyet legelőször Will a gallussavmethyléterjéből állított elő, jó termelési hányaddal állíthatjuk elő a trimethylgallussavból és methylalkoholból, sósavgázzal. A kondenzációt a következőképpen végezzük:

50 g. szakgatott lepárlással előállított trimethylgallussavmethyléterrel öntünk le 5.1 g. fonallá sajtolt fémes nátriumot, visszafolyó hűtőcsővel felszerelt lombikban és a lombik tartalmát 16 óra hosszat vízfürdőn hevítjük. Ez idő alatt a nátrium teljesen feloldódik, mire óvatosan vizet öntünk a reakciókeverékhez. Néhány órai állás közben a trimethoxybenzoylecetsavéter egészen feloldódik és a trimethylgallussavmethylétert (14 g.-ot) szűrés által eltávolítjuk. A szüredéket híg sósavval megsavanyítjuk, miközben sárga olaj válik ki, melyet éterrel kioldunk. Az éter lepárlása után olajszerű test marad vissza, mely nemsokára megszilárdul. Methylalkoholból átkristályosítva 95 C°-on olvad és azonosnak bizonyult a Perkin és Weizmann által ismertetett vegyülettel. Hozadék 70%.

### 3,4,5 trimethoxy-1-methylketon.

Ha a trimethoxybenzoylecetsavétert híg kénsavval több óra hosszat hevítjük, nagyon jó termelési hányaddal alakul át trimethylgallacetophenonná és az éternek savra való bomlása csak kis mértékben történik. 36 g. trimethoxybenzoylecetsavétert 200 cm<sup>3</sup> 25%-os kénsavval, visszafolyó hűtőcsöves lombikban, 9 óra hosszat hevítünk. A kihűlt folyadékot éterrel kioldjuk és az éteres oldatot többször híg nátronlúggal osszerázzuk. A lúgos oldat megsavanyításakor trimethylgallussav (7 g.) válik ki. Az éteres oldatból az oldószert lepároljuk, mire a visszamaradó olajszerű anyag nemsokára kristálytömeggé szilárdul. Ezután szakgatva lepároljuk, miközben 10 mm. nyomás alatt 173—174 C° között átdestillál és

<sup>1</sup> J. Chem. Soc. 89, 1649 (1906).

<sup>2</sup> Ber. 41, 1327 (1908).



rövid időn megdermed. Ligroinból szintelen tűkben válik ki, melyek  $72^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak meg. Termelési hányad 18 g.

0.1598 g. anyag adott: 0.3693 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.1004 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t.  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 62.85\%$ ,  $\text{H} = 6.66\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 63.01\%$ ,  $\text{H} = 6.97\%$ .

A trimethylgallacetophenon könnyen oldódik benzolban, alkoholban és éterben. Hideg ligroinban nehezen, melegben könnyen oldódik. Forró vízben is majdnem oldhatatlan.

A trimethylgallacetophenon jellemzésére a p.-nitrophenylhydrazon nagyon alkalmas. Legcélszerűbben akként állítjuk elő, hogy a ketonból 1 g.-ot  $20\text{ cm}^3$   $50\%$ -os jégeczetben oldjuk és a meleg oldathoz 1 g. —  $20\text{ cm}^3$   $50\%$ -os jégeczetben oldva — nitrophenylhydrazint öntünk. Rövid ideig tartó hevítés után a hydrazon kiválik; ezt teljes lehűlés után leszűrjük és meleg alkoholból átkristályosítjuk. Hozadék 0.8 g. 0.1610 g. anyag adott: 0.3496 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.0849 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t; 0.1839 g. anyag adott:  $19.2\text{ cm}^3$  nitrogént ( $22^{\circ}$ , 760 mm.),  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}_3$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 59.12\%$ ,  $\text{H} = 5.50\%$ ,  $\text{N} = 12.17\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 59.2\%$ ,  $\text{H} = 5.85\%$ ,  $\text{N} = 11.83\%$ .

A p.-nitrophenylhydrazon vörösbarna tűkben kristályosodik, melyek  $195$ — $196^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak meg. E vegyület alkoholban könnyen, benzolban nehezen oldódik. A hydrazon oldhatatlan ligroinban és petróleum-éterben.

A semicarbazon előállítására a ketonból 1 g.-ot  $20\text{ cm}^3$  alkoholban oldunk és 1 g. semicarbazidchlorhydrátból, 1 g. calcinált nátriumcarbonátból meg kevés vízből készített oldatot öntünk hozzá. Negyed-óráig hevítjük és az oldat lehűlésekor a semicarbazon majdnem teljesen kiválik. Meleg vízből átkristályosítva  $178$ — $179^{\circ}\text{C}$ -on olvadó tűkben válik ki.

0.1605 g. anyag adott: 0.3181 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.0956 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t. 0.1936 g. anyag adott:  $25.9\text{ cm}^3$  nitrogént ( $22^{\circ}$ , 759 mm.).  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 53.93\%$ ,  $\text{H} = 6.36\%$ ,  $\text{N} = 15.35\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 54.04\%$ ,  $\text{H} = 6.26\%$ ,  $\text{N} = 15.12\%$ .

A semicarbazon alkoholban könnyen, benzolban nehezebben oldódik. Oldhatatlan hideg vízben, ellenben könnyen oldódik meleg vízben. Ligroinban és petróleuméterben oldhatatlan.

Ez az új gallacetophenontrimethyléter részletes vizsgálatát fenntartom magamnak, szintúgy szándékom a fentebbi eljárást más oxyketonok szintézisére is kiterjeszteni.

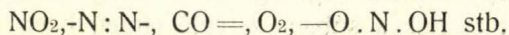


## A színes reakciók értékelése.<sup>1</sup>

Irta: *Kazay Endre.*

A szénvegyületeket analízis tekintetében nem oszthatjuk oly határozott jellegű kémhatásokat mutató osztályokba, mint szervesen vegyületeket, hanem kénytelenek vagyunk figyelembe venni olyan reakciókat is, melyek vagy a kémszer, vagy a vizsgálati anyag színváltozásán alapulnak. A mennyire felkapottak manapság a különböző színes kémhatások, sok esetben éppen annyira nélkülözik a megbízhatóságot már csak azért is, mert bizonyos körülmények között tapasztalt színárnyalatok a legcsekélyebb idegen hatásra is megváltoznak. Ilyenek: a kémszer helyes aránya, a vizsgálandó anyag töménysége, zavaró mellékszínek, vagy idegen anyagok jelenléte; nagy szerep jut még a színárnyalat megítélésében az egyéni felfogásnak, főleg a „barnás-sárgás-zöld“ vagy „kékés-ibolyás-piros“ árnyalatok elbírálásánál. Magyar irodalmunk, melyben a színes reakciók felől irt doktori értekezésekkel is találkozunk, említést sem tesz arról, hogy a színek megítélését műszerrel is lehetne végezni, innen van az, hogy sokszor homlokegyenest ellenkező, vagy pedig zavaró adatokkal találkozunk. A színes reakciókat spektroszkóppal először Valentin észlelte; nagy munkásságot fejtett ki e téren Vogel, Formanek, Marques, újabban Deniges, ki 1909-ben a phenolokat metylglyoxállal kondenzálja s a színes reakciók színképeit le is írja. Magam is pár éve foglalkozom azzal, hogy némi rendszerességet vigyek a színes reakcióknak spektroszkóppal való észlelésébe; észleleteim eredményét egy önálló munkában fogom közreadni, itt csupán egy pár példával akarom a módszer megbízhatóságát és előnyeit megvilágosítani.

Midőn valamely kémszerrel színes reakciót kívánunk létesíteni, számolnunk kell azokkal a körülményekkel, a melyek között ennek lehetősége előállhat. Némely színes sőt kivéve, színes vegyület akkor keletkezik, ha bizonyos atomcsoportot tartalmazó vegyület molekulájába pl. ( $\text{NH}_2$ ), vagy ( $\text{OH}$ ) gyököt helyettesítünk. Witte szerint valamely színes vegyületet adó chromophorvegyület lappangó festék tulajdonságát a festéket létesítő chromogéncsoportok szabják meg. Chromogének pl.

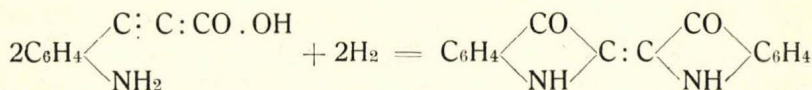


csoportok, ha ezekben  $\text{NH}_2$ , ( $\text{OH}$ )-csoportot helyettesítünk, színes vegyületek keletkeznek; pl. a nitrobenzol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$ , vagy a phenol:  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$

<sup>1</sup> Dolgozat a „Magyar orvosok és természetvizsgálók“ gyógyszerészeti szakcsoportja részére.



színtelen chromophorvegyület, ellenben a nitroanilin:  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ , vagy a nitrophenol:  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  már színes. Ennélfogva úgy kell megválasztanunk a kémszert és a reakció feltételét, hogy színes vegyület keletkezzék, nem pedig úgy, mint sokan a phormaldehydkénsavval minden rendszer nélkül próbálkoznak heterogén jellegű vegyületekkel. Azok a kémiai folyamatok, amelyek célhoz vezetnek, lehetnek: 1. színessók, főleg Fe-tartalmúak, 2. oxidációs és 3. redukciós folyamatok, 4. kondenzálás, 5. helyettesítés (substitutio). Az oxidációs és redukciós folyamatoknak, mint általánosan osztályozó folyamatnak vehetjük hasznát, pl. az o-nitrophenylpropionsavcsoport kémszere lehet a redukáló tulajdonságú vegyületeknek, mint pl. az aldehideknek, melyeknek hatására indigotin keletkezik, mely spektroszkóppal is azonosítható.



A másik három művelet valamelyikével eme megállapított csoport valamely tagját már könnyebb lesz kimutatni az alábbiakban körvonalozott eljárás alapján.

Nietzki szerint valamely színes szénvegyület színét az határozza meg, hogy milyen atomcsoport foglal helyet a molekulában, szerinte az OH,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3 \cdot \text{O}$ , CO · OH,  $\text{C}_6\text{H}_5$  gyökök vörösszínű (bathochrom-) festékeket adnak, míg a  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_2$  inkább kék színeződést okoznak (hypsochromok). Nietzki azt hiszi, hogy a szín eltérése annál nagyobb, azaz annál inkább hajlik a vörös, vagy ibolya felé, mennél nagyobb az atomcsoport. Ezt tanulmányoztam a kárminsavan, melynek különböző sóit állítottam elő s azok tömény alkoholos oldatát spektroszkóppal vizsgáltam. A vizsgálat menetéről egy más értekezésemben számolok be, itt csak azt az eredményt közlöm, hogy a kárminsav ( $\text{NH}_4$ )-, Li-, Na-, K-, Rb-, Ca-, Ba-, Sr-, Al-, Mg-, Zn-, Bi-, Ag- és Pb-sójának színképeiben az abszorpcziós sáv hullámhossza, azaz helyzete és az illető fém egyenértéksúlyának négyzetgyöke összefüggenek egymással s eme összefüggés az egyenes egyenletével fejezhető ki:

$$\lambda = a \cdot \sqrt{\text{AE}} + b$$

Ennek az egyenletnek segítségével valamely kárminsavas só színképéből megállapíthatjuk a sóban szereplő fémet. Ilyen analitikai meghatározásokat tárgyal Formanek J. 1900-ban megjelent: „Die qualitative Spectralanalyse anorganischer Körper“ című munkájában, kémszerűl az alkannagyóker ammoniás alkoholos oldatát használva.

Nietzki föltevése tehát nem nélkülöz minden alapot, ennélfogva a színes reakcióknak spektroszkópos megfigyelése valamely vegyület



felismerésére döntő fontosságú s méltán kiszoríthatja az ingatag értékű „sárgás-barna” jellemzéseket.

Most csak három táblán mutathatom be azokat a színeképeket, a melyeket színesen költséghiánya miatt nem mutathatok be.

Az első tábla formaldehydkénsavval kondenzált phenolszínképeket tár elénk. A színeképek igazolják, hogy az abszorpcziós csík hullámhossza szabatosabb, mint az igen tág „rózsaszínű” jelző.

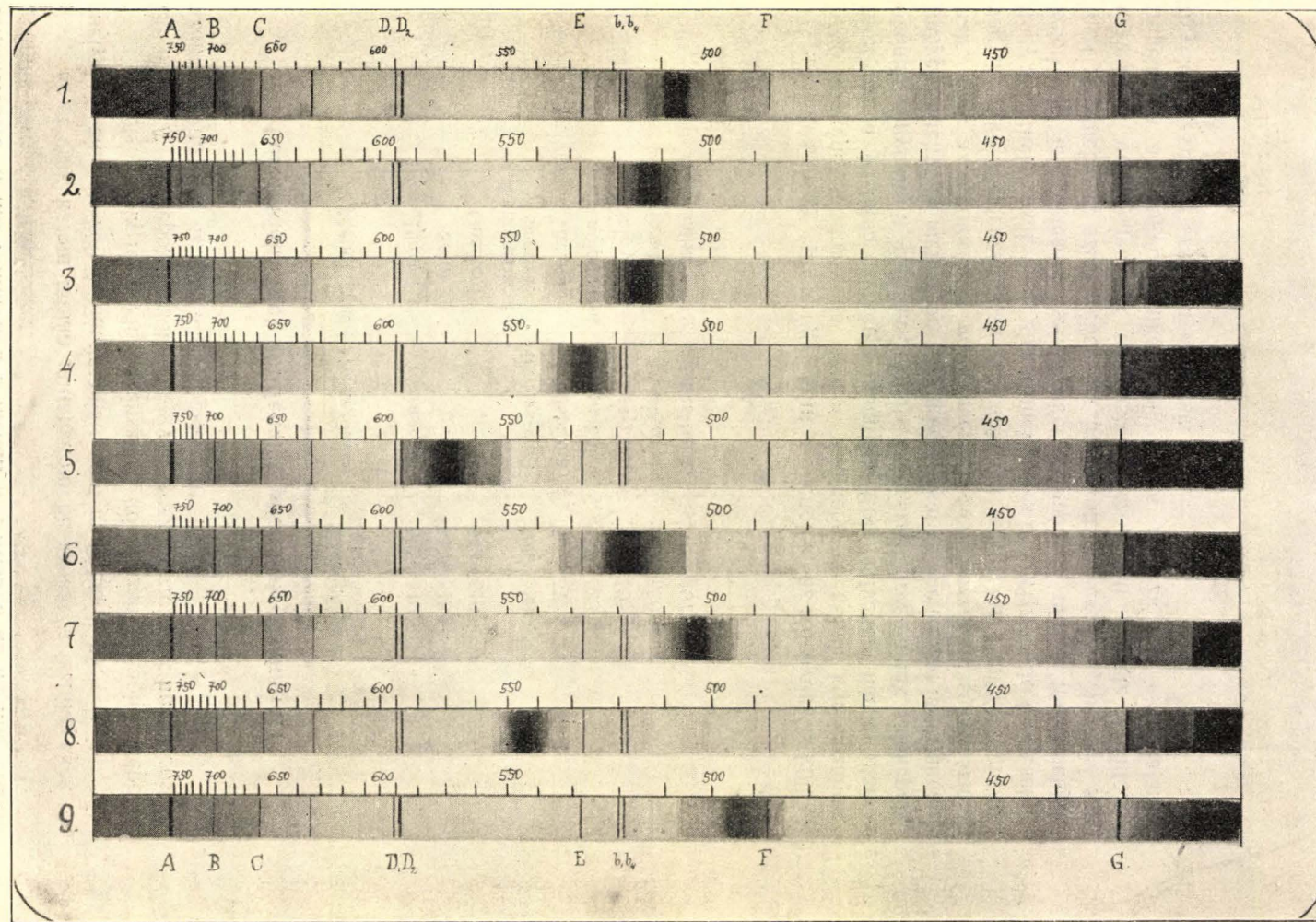
### I. Formaldehyddel kondenzált phenolok színeképei:

A phenol neve	Színeződése	Színeképének hullámhossza
Phenol	rózsaszínű	505—510 $\mu$
Salol	„	510—515 $\mu$
Guaiacol	„	513—518 $\mu$
Sulfoguaiacol-savas K	ibolyás-vörös	525—530 $\mu$
Thymol	vörösarna	565—572 $\mu$
Phenolphtalein	kárminibolya	515—523 $\mu$
Salicylsav	rózsaszínű	500—505 $\mu$
Resorcin	vörösarna	540—550 $\mu$
Gallussav	zöldes-barna	488—497 $\mu$
stb.		

Világos, hogy éppen úgy, mint a phenolok, az aldehidek is különböző színeképeket adnak, ha azokat valamely phenollal kondenzáljuk, mint azt a II. tábla színeképei mutatják. Ebbe fölvettem három illanóolajnak, úgymint a citrom-, fahéj- és a szegfűszegolajnak színeképeit, melyek aldehidek mellett aromás alkoholokat és phenolokat is tartalmaznak; ezek az alkotórészek már tömény  $H_2SO_4$  hozzájárulásakor színes vegyületekké kondenzálódnak és színeképük jellegzetes. Említésre méltó, hogy a methylglyoxal, mely glycerinnek kevés brómvízzel való hevítésekor keletkezik, jellegzetesebb színeképeket eredményez, mint a formaldehyd, mert vegyületeinek színeképében két határozott árnyékolású elnyelési sáv észlelhető, mely sávoknak egymáshoz viszonyított helyzete is változó, minélfogva a phenolok, alkaloidok színes reakcióinak vizsgálatánál figyelembe veendő színeképeket létesít.

# $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H} \cdot \text{COH}$ -del kondenzált phenolok színeképei.

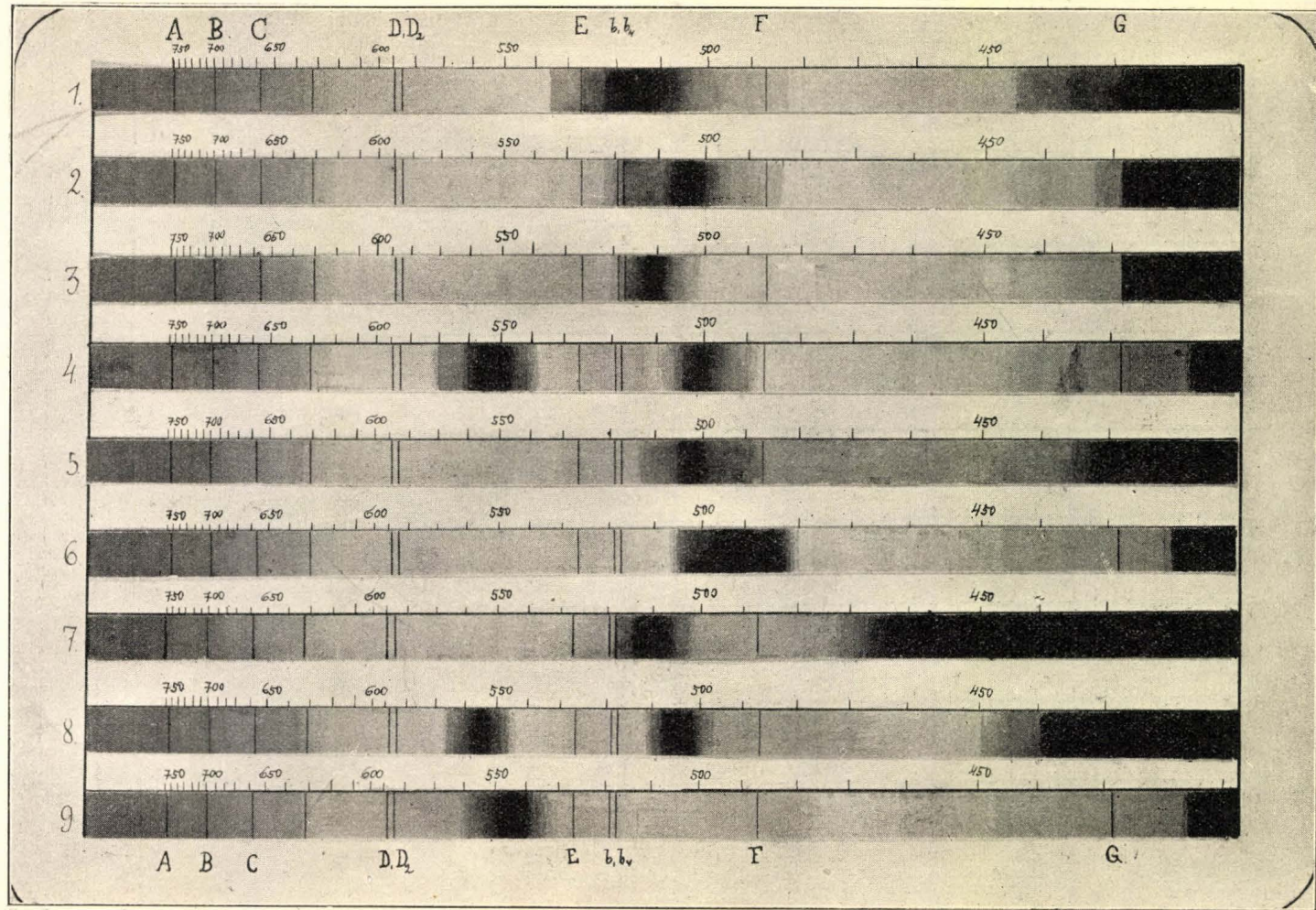
1. Phenol. 2. Salol. 3. Guaiacol. 4. Sulfoguaiacolsav. 5. Thymol. 6. Phenolphtalein. 7. Salicylsav. 8. Resorcin. 9. Gallussav.





$H_2SO_4$  + phenolokkal kondenzált aldehidek színeképei.

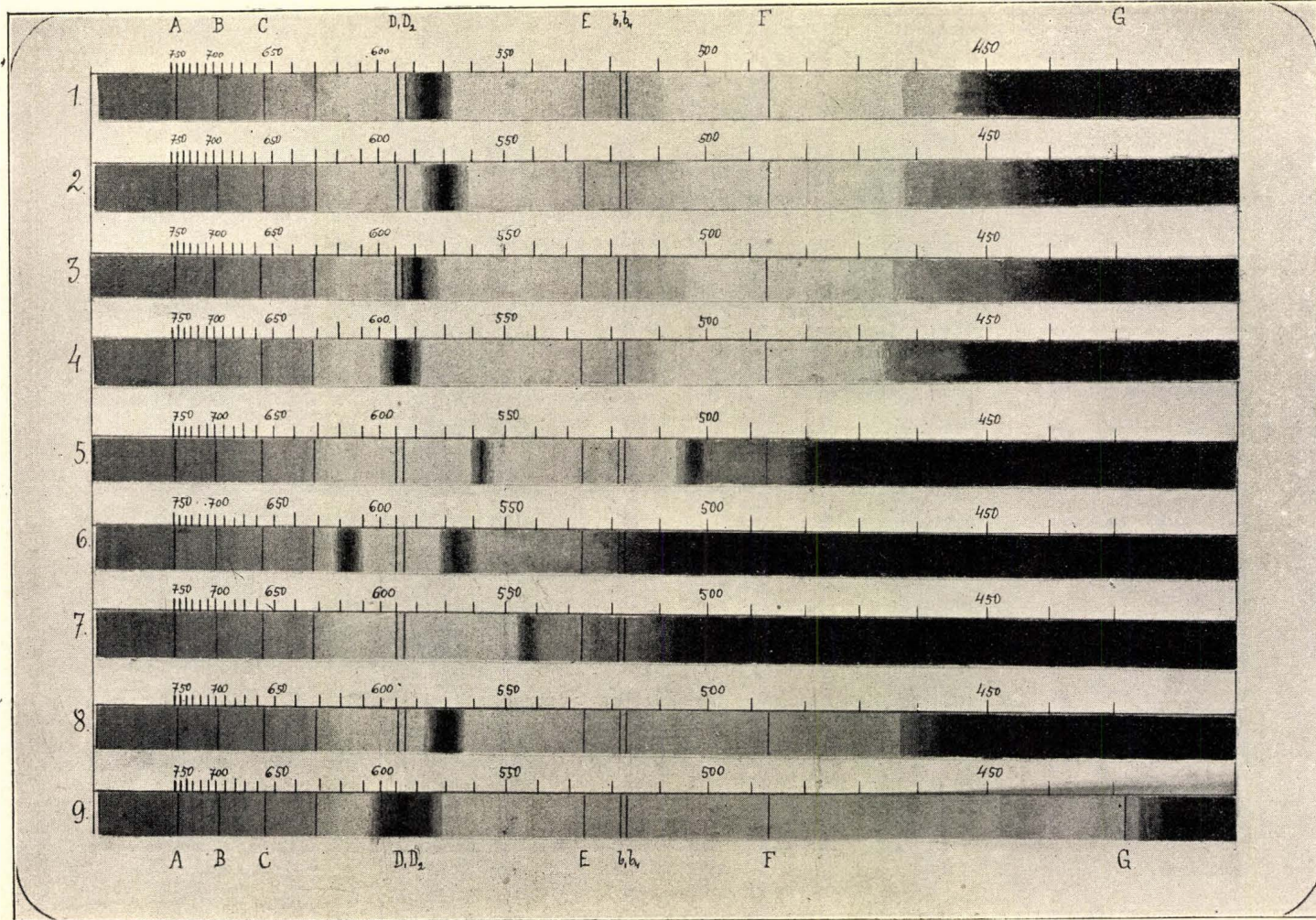
1. Paraldehyd-resorcin. 2. Chloralhydrat-resorcin. 3. Vanillin-resorcin. 4. Methylglyoxal-resorcin. 5. Benzaldehd-resorcin. 6. Glükóz + guaiacol. 7. Czitromolaj. 8. Fahéjolaj. 9. Szegfűszegolaj.





# Alkaloid-reakciók színeképei.

1. Morphin-, 2. Codein-, 3. Dionin-, 4. Apomorphin H. COH + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 5. Veratrin u. a. 6. Atropin Flückiger szerint. 7. Strychnin.  
8. Colchicin Kubel szerint. 9. Physostigmin.





## II. Phenolokkal kondenzált aldehidek színeképei.

Aldehyd neve	Színeződése	Színképének hullámhossza
Paraldehyd	schillervörös	513—523 $\mu$
Chloralhydrát	világosbarna	502—508 $\mu$
Vanillin	barnavörös	508—513 $\mu$
Methylglyoxal	ibolyásvörös	550—555 $\mu$ ; 495—503 $\mu$
Benzaldehyd	sárgásvörös	500—505 $\mu$
Cukor + guaiacol	barnavörös	490—500 $\mu$
Czitromolaj	sárgásvörös	508—515 $\mu$
Fahéjolaj	ibolyásvörös	550—560 $\mu$ ; 502—508 $\mu$
Szegfűszegolaj	„	540—548 $\mu$

Fontosnak tartom az alkaloidok azonosításánál is alkalmazni a spektrum-vizsgálati módszert, annál is inkább, mert a reakció színárnyalata a keresett alkaloid mennyiségétől függ, már pedig ilyen esetben a szín megállapításánál nagyon tévedhetünk. A codein színeződése például formaldehyddel korántsem „barnásfekete“, mint azt Dr. Ekkert László „Alkaloidák reakciói“ dolgozatában közli, hanem éppen olyan mint a morphiumé s attól csak színképelemzés által különböztethető meg. Jellemző színképeket mutatnak főleg az opiumalkaloidok  $\text{FeCl}_3$ -dal, melyet Hantzsch nem oxidációs reakciónak tekint, hanem ferrimorphinat-képződésnek tulajdonít.

## III. Alkaloidok színeképei.

Alkaloid	Színeződése	Színképének hullámhossza
Morphium	ibolyáskék	574 $\mu$
Codein	„	570 $\mu$
Dionin	„	576—580 $\mu$
Apomorphin	„	589 $\mu$
Veratrin	vérvörös	558—503 $\mu$
Atropin Flückiger u.	ibolyáskék	617—565 $\mu$
Strychnin $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	„	565—570 $\mu$
Colchicin $\text{HNO}_3$	ibolya-cseresznyeszín	570 $\mu$
Physostigmin chlór-mészszel	vörösbarna	570—600 $\mu$

Ezek a példák eléggé igazolják, hogy a színes reakciókat csak úgy értékelhetjük kétséget kizáró bizonyítékoknak, ha azokat nem egyszerű szemlélés által, hanem spektrumvizsgálati módszerekkel állapítjuk meg.

## Adatok az elemi gyökök izomériájához.

Irta: *Kazay Endre.*

Az anyag szerkezetére vonatkozó ismereteink, mióta annak tulajdonságait elektromos eljárások igénybevételével tanulmányozzák, annyira megváltoztak, hogy a fenti címet, mely az atómelmélettel homlokegyenest ellenkezni látszik, megütközés nélkül használhatom. Nagynevű utódunk, *Th a n K á r o l y* professzor, „A vegyértékek törvényéről“ szóló, 1892-ben megjelent értekezésében bebizonyítani törekedett már, hogy az elemi alkotórészek belsejükben sem szerkezetükre, sem tömegükre nézve nem állandók. Ezt a véleményét egyrészt arra az energiatartalom-különbségekre alapítja, melyek a szabad állapotú és a vegyületekben szereplő elemek energiatartalma között észlelhető, másrészt egy példával világosítja meg a ferro- és ferrigyököknek különböző kémiai folyamatoknál tapasztalható viselkedésével, mely folyamatok szintén energiamennyiségváltozással járnak. A levezetett példából a *Nernst*-féle elektronelmélet révén azt következteti, hogy a változó vegyértékű elemi gyökök a különböző vegyületekben nem azonosak, hanem csak „izomerek“, éppen úgy, mint pl. az egyvegyértékű allyl:  $(\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2)^{\text{I}}$  izomer a három vegyértékű glicerylgyökkel:  $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2)^{\text{III}}$ . „A kísérleti kémia elemei“ című művében a 3. kötet anyagát már az elemi gyökök izomériája alapján tárgyalja, mely módszerét bővebben indokolta is a kir. m. Természettudományi Társulat ásványtan-kémiai szakosztályának 1906. márczius 27-én tartott ülésén.

Az elemi gyökök izomériájának mibenlétéhez a fenti műben közölt példáktól eltérőleg oly kísérleti adatokkal kívánok hozzájárulni, a melyek nem annyira a vegyületek cserebomlásakor keletkező energiamennyiségváltozásokra, vagy keletkező termékek azonos, vagy nem azonos voltára vannak alapítva, hanem oly jelenségekre, a melyek éppen az atómok tömegének állandó, vagy változó voltával állanak összefüggésben.

A *Clausius-Mosotti*-féle dielektromossági elmélet értelmében az anyagnak két térfogatáról beszélhetünk, ú. m. az anyag által tényleg elfoglalt és az anyag rezgése által betöltött térfogatról. A tényleg elfoglalt térfogat az egész térfogatnak tehát csak egy része, melyet a

$$v = \frac{k-1}{k+2}$$

egyenlet fejez ki, a hol  $k$  = az anyag dielektromos állandója.

Ha a  $k$  értékét a végtelen nagy hullámhosszúságra vonatkozó törési együttható négyzetével fejezzük ki:  $k = n^2$ , akkor  $v = \frac{n^2-1}{n^2+2}$  kifejezéshez jutunk. Eme kifejezést az atóm és molekularefrakciók egyenleteiben használva, könnyen ellenőrizhetjük, hogy valamely elemi alkotórésznek



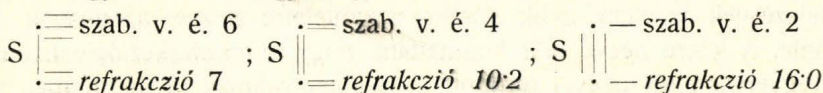
tömege és ebből kifolyólag szerkezete állandó-e, vagy pedig változó. Ha az elemi gyökök tényleg elfoglalt térfogata változatlan, a fenti kifejezésnek az elemi gyök összes vegyületeire nézve azonosnak kell lennie. A kénre nézve már kimutattam, hogy atómrefrakciójának értéke a vegyérték nagyságával fordított mértékben változik, a mennyiben az a következő mennyiségekkel fejezhető ki:  $S^{II} = 16.0$ ;  $S^N = 10.2$ ;  $S^{VI} = 7.0$ . A hiányos irodalmi adatok pótlására a szintén változó vegyértékű foszfor vegyületeinek is megállapítottam refrakció állandóit s hasonló változó mennyiségeket kaptam eredményül. A fosphortrichloridban, melyben a P mint 3 vegyértékű gyök szerepel, a foszfor refrakció értéke 11.3, a fosphoroxychloridban:  $POCl_3$ , melyben a P már 5 vegyértékű, a refrakció értéke csak 7.9. Hasonlóan változó a dielektromos állandó, illetőleg a refrakció értéke, ha a foszfor vegyjelleme is megváltozik. A *triaethylphosphinban*, a melyben a P mint 3 vegyértékű amin-nitrogénhez hasonló gyök szerepel, a refrakció értéke 16.3, a vegyület refrakciója pedig  $nH\alpha = 1.453$ , míg a fosphonium-vegyületekben például a *tetraethylphosphoniumjodidban*, melyben a P mint 5 vegyértékű gyök szerepel, a vegyület alacsony törőképességéből ítélve  $nH\alpha = 1.331$ , alacsonyabb, holott a molekulában a 24.5 refrakcióegységgel szereplő jód is résztvesz.

Arra nézve, hogy a vegyjellem mennyire megváltoztatja a refrakció értékét, néhány rhodanátnak az izomer sulfocarbimidekkel összehasonlított refrakció értékét közlöm, melyek azt bizonyítják, hogy eme két izomervegyületcsoportban változást szenved a nitrogén anyagának térfogata:

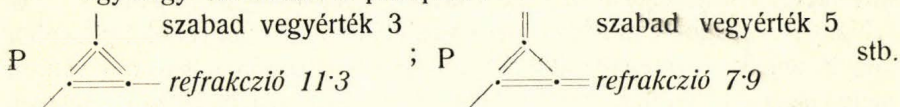
Vegyület neve	Chemiai jelzés	t	d	nH $\alpha$	Refrakció	
					talált	számított
Aethylthiocyanát	$N \vdash C : S : C_2H_5$	23.0	1.00715	1.4623	39.93	40.3
Aethylsulfocarbimid	$S : C : N : C_2H_5$	23.0	0.9953	1.50627	44.25	41.6
Methylthiocyanát	$N \vdash C : S : CH_3$	23.8	1.0693	1.4651	31.70	—
Methylsulfocarbimid	$S : C : N : CH_3$	37.2	1.6912	1.5204	35.53	34.0
Allylsulfocarbimid	$S : C : N : C_3H_5$	20.0	1.0126	1.5212	50.99	48.9
Phenylsulfocarbimid	$S : C : N : C_6H_5$	23.0	1.1290	1.6396	76.47	68.50

Ha a felhozott példák adatait összehasonlítjuk valamely egyszerű izomergyök adataival, az elemi alkotórészek analogiája élesebben szembeötlő: Nézzük pl. az izomerszénatóm-kapcsolódások refrakciós adatait:  $C \equiv$  szabad vegyérték 6     $C =$  szabad vegyérték 4     $C -$  szabad vegyérték 2  
 $C \equiv$  refrakció 7    ;     $C =$  refrakció 12.4    ;     $C -$  refrakció 14.3

mint látjuk, a refrakció a vegyérték csökkenésével nő. Hasonlítsuk össze ezzel az egyszerű elemi gyök gyanánt szereplő kénrefrakciós értékeit:

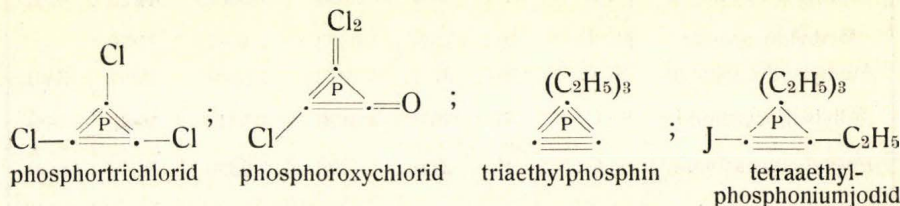
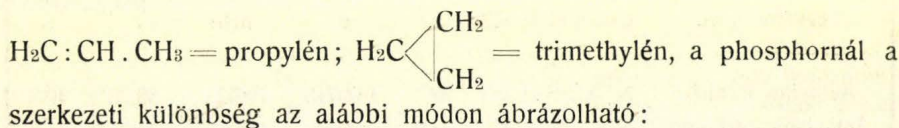


Ugyanígy viselkedik a foszfor:



A dielektromos állandónak, illetve a refrakció értékének változása az elemi gyököknél éppen oly szabályszerűséggel történik, mint az összetett gyökök izomeriájánál tapasztalható, minél fogva joggal szólhatunk az elemek izomer változatairól, annál is inkább, mert az anyag tömegének változhatatlansága az újabb fizika-chemiai vizsgálódások szerint már is tarthatatlan.

Hasonló, de ellenkező értékű változás tapasztalható a kétatomos, pozitív vegyjellemű elemi gyököknél, mint pl. a ferro- és ferri-, mangano- és mangani-, arsen-, chróm-, higany vegyületeknél, melyeknél a refrakció értéke a vegyértékkel együtt nő. Általánosságban az tapasztalható, hogy a negatív vegyjellem felé való közeledésnél a refrakció csökken, a pozitív vegyjellem felé való hajtásnál pedig növekszik, a mit tanulságosan mutat a foszfor, melynek a határozottan amin jellegű *phosphin*-vegyületekben 16.3 a refrakció értéke, míg az ugyancsak 3 vegyértékű phosphorrichloridban refrakciója csak 11.3 értékű. Eme változásokat oly szerkezeti izomeriának kell tulajdonítanunk, mint a milyen izomeria például a diolefinnek és acetylennek szénatomkapcsolódásai között van:



Az elemi gyökök izomeriájának a dielektromos állandó, illetve a refrakció értékek változása alapján való kimutatása éppen a S, P, N elemi gyököknél már csak azért is érdekes, mert éppen ezek azok az elemek, a melyeknek elemi voltához már annyiszor fért kétség.



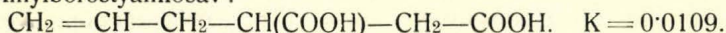
## Elektrochemia.

Rovatvezető : *Lechner Gedeon.*

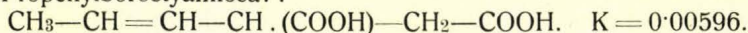
### Kétbázisú, telítetlen, szerkezeti izomer savak vezetőtehetsége.

Fichter Fr. és Probst H. Eddig csak annyit ismertek, hogy a disszociációs állandójának értéke akkor legnagyobb, ha a kettős kapcsolódás a carboxyl-csoportok között foglal helyet. A szerzők a kettős kapcsolódás helyzetének befolyását tanulmányozták egy hosszabb szénláncban, s a következő sort találták :

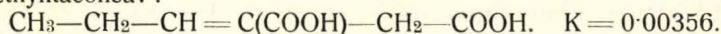
Alhylborostyánkősav :



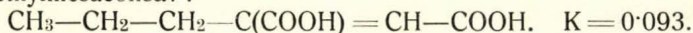
Propenylborostyánkősav :



Aethylitaconsav :



Aethylmesaconsav :



Tehát ha a kettős kapcsolódás a carboxylcsoportokon kívül foglal helyet, akkor a sav annál erősebb, mennél távolabb esik a kettős kötés a carboxylcsoportoktól.

(*Liebigs Ann.*, 372. 69.)

### Eljárás lyukacsos fémbevonatok előállítására elektrolízissel.

Schmidt H. Szűrők, diafragmák stb. gyanánt használható likacsos fém csapadékok előállítására a kolloid, vagy lebegő anyagok azon sajátágát használja fel, hogy az áram hatására az elektródhoz vándorolnak, ott a fémmel egyidejűleg leválaszthatók s utólag a csapadékból kimoshatók, kiolvaszthatók, kiégethetők, vagy más módon eltávolíthatók. A likacsok nagysága megfelel a lebegő részecskék nagyságának, a likacsok száma pedig a fém és nemfém arányának. A likacsok esetleg más anyagokkal, például email, lakk, festő vagy ragasztó anyagokkal tölthetők ki utólag.

(*Kl. 48a. 221,776. sz. német szabadalom.*)

**Ólom akkumulátor-lemezek hatékony anyagának előállítására szolgáló eljárás.** Fiedler L. Miniumot, ólomgelétet, vagy ezek keverékét bennsőleg elegyítjük ólomacetát és phenol keverésével előállított phenylólm-acetátoldattal. Melegfejlődés közben lágy, tapadós pászta keletkezik, melylyel az ólomrácszatot könnyen ki lehet tölteni. Rövid idő múlva teljesen megkeményedik és tartós, finoman likacsos és jól vezető elektródokat szolgáltat.

(*Kl. 21b. 222,403. sz. német szabadalom.*)

**Tüzelőanyag-elemekről.** Taitelbaum Itzek. A Jacques-féle színelem Haber és Bruner szerint csak a durranógáz-elem elektromotoros erejét adja. Szerző megkísérlette alkalmas tüzelőanyagoknak az anódtérbe juttatásával az anód polározódását csökkenteni és így erősebb áramokat létesíteni. Katódul vastégelyt használt, melybe egy alul fogazott vashengert állított; a fogak közét mészszel töltötte ki, mely diafragmául szolgált. Anódul széncsővet alkalmazott, melyen keresztül gáznemű tüzelőanyagokat vezethetett. Elektrolitül a katódtérben mangánátartalmú nátriumhydroxid, az anódtérben nátriumhydroxid szolgált, melybe szilárd tüzelőanyagokat, pl. nádcukrot, fűrészpport, naftalint, nyers petroleumot kevert. Meghatározta az áramerősség és feszültség változásait és az áramkihasználást. A nádcukor és a faszén elégeése Faraday törvénye szerint majdnem a mennyiségileg



ellenőrizhető módon termel áramot; ellenben a gáznemű tüzelőanyagoknál (H, CO, világítógáz) az áramkihasználás sokkal csekélyebb.

A dolgozat második része a Jungner-féle tömény kénsavas tüzelőanyagelemekkel foglalkozik. Szén és más tüzelőanyagok forró tömény kénsavat kéndioxidfejlődés közben bontanak el; egy szénelektrod tehát redukciós potenciált kap. Alkalmasságát oxigénelektroddal tehát tüzelőanyagelem állítható elő. Ily oxigénelektrodul platinát választott tömény kénsavban, különböző oxigént átvivő anyagok, például vas-, higany-, thallium-, vanadinsók jelenlétében; és azt találta, hogy vanadinsók alkalmazásával 250 C°-on a platinaelektrod az oxigén potenciálját veszi fel, tehát a tüzelőanyagelembe használható. Ilyen elemek, melyekben agyagdiafragma választotta el az anódteret a katódterétől, elég kedvező eredményeket adtak, habár polárizációja tetemesebb mint egy Daniell-féle elemé. Legalkalmasabb hőfok 250°. Platinaelektrodok gyanánt galvanikusan aranyozott szénelektrodok is használhatók.

(*Zeitschr. f. Elektrochem.*, 16, 286.)

**Elektrolit aluminium-czellák számára.** Jorissen W. P. Az aluminium-czellák váltakozó áramnak egyirányba való terelésére használatosak. A kereskedésben előforduló vas- és aluminium-elektrodokat tartalmazó czellák elektrolitje literenként 15 g. H<sub>3</sub> BO<sub>3</sub>-at, 2·5 g. ammoniát és szulfát-nyomokat tartalmaz.

(*Chemisch Weekblad*, 7, 312.)

**Laboratóriumi készülék fluor előállítására.** Gallo Gino. Egy 50 cm<sup>3</sup>-es platina-tégelynek kénből való fedele van. Erről lefelé nyúlik egy alul platina, vagy kénlemezzel elzárt platinacső, melynek palástjában alul nyílások vannak. E cső felső vége CaF<sub>2</sub> dugóval van elzárva (a fluor a kén megtámadná); e dugón van átvezetve a platina spirális anód és egy rézből készült gázvezető cső. A kénfedő szintén rézből való gázvezető csövet hord; mindkét rézcső kigyó alakban jégből és sóból álló hűtőkeverékbe van helyezve. A téglát methyl-chlorid hűtőkeverékbe állítjuk; a kénfedő nyílásán 3—4 g. KF-ot és legalább 5 g víztől mentes HF-ot töltünk bele; ezután a nyílást kéndugóval elzárjuk és beolvasztjuk. 40 voltos és 2—3 ampéres árammal elektrolizálunk.

(*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma*, [5], 19, I., 206.)

**A fluor-oxigén vegyületéről.** Gallo Gino. Moissan sikertelenül igyekezett fluor-oxidot előállítani; nincs kizárva azonban, hogy ily vegyület létezik. A szerző üvegből való, vízzel hűtött ozonizátoron száraz F és O elegyét hajtotta keresztül; innen a gázok belül paraffinnal bevont, hűtött palaczkba jutottak, mely egy phosphorpendioxidos V alakú csővel, száraz pendioxiddal töltött palaczkkal és még egy phosphorpentoxidos V alakú csővel állott összeköttetésben. 10 percig tartó elektromozás után fénytűnemény kíséretében, robbanás állott be és összerombolta a készüléket. A szerző azt hiszi, hogy egy bomlékony fluor-oxigén vegyület keletkezett.

(*Atti R. Accad. dei Lincei, Roma*, [5], 19, I., 295.)

**Arzén- és bórtrichlorid redukciója.** Besson A. és Fournier L. Ha arzéntrichlorid és hidrogén elegyét csendes elektromos kisüléseknek tesszük ki, barna verődék keletkezik, mely csillogó lemezekből és fekete porból áll; összetétele As<sub>11</sub>Cl. Nem lehetett eldönteni, hogy vegyület-e, vagy arzén és kondenzált arzéntrichlorid elegye. Vákuumban hevítve arzén és arzéntrichlorid keletkezett belőle. Tiszta bórtrichlorid és hidrogén elegye nem redukálódik a csendes kisülések hatása alatt; e gázelegynek azonban oly nagy vezető tehetsége van, hogy centiméteres szikrák ugranak rajta keresztül. E szikrák hatása alatt a bórtrichlorid alaktalan bórrá redukálódik.

(*C. r. de l'Acad. d. Sciences*, 150, 872.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1911. évfolyamonként 5—3 kor.

**Almásy**, Vándor-utam Ázsia szívébe. 226 szövegközti képpel, 18 táblával, 3 színes képpel és térképvázlattal. 20—15 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.  
— Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.  
— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1911. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.  
**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1911, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tüne-mények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai büdösbarlang. 2—1 kor.  
— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szén-hidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Magyarország földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.


**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.



- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 kőnyomatú táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Océanografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal. 14—10 kor.
- Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színekép táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0,20 kor.
- Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky,** A zempléni szigethegység geológiája. 240—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0,50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIII. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0,50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11,20—9,20 kor.
- Walthor,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wichelhaus,** Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3,50—2,50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennyolczadik évfolyamának 1. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénysszéki kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasáboan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. FEBRUÁRIUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 2. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
Érdekes módszer a folyós és szilárd zsírsavak meghatározására. Irta: <i>Dr. Dubovitz Hugó</i> .....	17
Egyszerű eljárás szilárd zsíradékok fajsúlyának meghatározására. Irta: <i>Kazay Endre</i> .....	20
Az arany-ezüst ötvözetek feloldása királyvízben. Irta: <i>Loczka József</i> .....	21
Az alkoholos erjedés chemiai szempontból. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i> .....	24

### CHEMIA HALADÁSA.

#### GYÓGYSZERÉSZETI CHEMIA.

Rovatvezető: *Szell László.*

Gyógynövények sterilizálása és szárítása. — A Strophantus-magvak érték meghatározása. — A sapo kalinus zsírsavmaradékának szabatos meghatározása. — A bismuthum subsalicylicum előállítása .....	32
--	----

#### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> .....	161—176
---	---------

## Főlszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjen-  
gösséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a  
kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl,  
hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik min-  
den hónap 15-kén  
legalább is 1 nagy  
nyolczadrét ivnyi  
tartalommal és  
1 ivnyi mellék-  
lettel, ábrákkal.

MAGYAR  
**CHEMIAI FOLYÓIRAT**  
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a  
társulat tagjai és  
a Term. Közlöny  
előfizetői 6 K.-ért  
kapják; nem ta-  
gok részére elő-  
fizetési ára 10 K.

XVIII. KÖTET.

1912. FEBRUÁRIUS.

2. FÜZET.

## Érdekes módszer a folyós és szilárd zsírsavak meg- határozására.

Irta: *Dr. Dubovitz Hugó.*

Az ipari czélt szolgáló zsírsavak rendszerint annál értékesebbek, mennél több szilárd zsírsavat, szteárint tartalmaznak. A szilárd zsírsavak meghatározására eddig kétféle módot használtak: a Warrent rap-p-féle ólomsóval végzett módszert és a zsírsavak dermedési pontjának (*titerének*) meghatározását, a mennyiben a nagyobb szteárintartalmú anyagnak dermedési pontja magasabb.

A Warrent rap-p-féle módszer hosszadalmas és nem ad technikaiag értékesíthető eredményeket, mert az éternek viselkedése technikai, különösen a desztillált zsírsavak ólomsóival szemben nem határozott. A zsírsavaknak értékelése a dermedési pontból csak akkor lehetséges, ha a tapasztalatok hosszú sorát táblázatokba foglaljuk, melyből minden egyes dermedési foknak megfelelő szteárin- és olajsavtartalmat leolvashatunk és ekkor is minden egyes zsiradéknak külön táblázatot kell készíteni, mert hisz kb. egyenlő szteárintartalom mellett a marhafaggyú zsírsavának titere  $44^{\circ}$ , a chinai növényfaggyúé pedig kb.  $53^{\circ}$ .

A következőkben ismertetett módszer sajtolással adja meg a zsír-sav százalékos összetételét, mely bizonyos föltételek megtartásával nagyon jó eredményeket ad. A módszer használható laboratóriumi meghatározásokra, mikor 1—200 g. zsírsav elegendő, de használható üzemi kísérleteknél is, mikor sok ezer kilogrammal dolgozunk.

A lepény alakjára öntött s lemért zsírsavat kendőbe csomagoljuk s a tára meghatározására ismét lemérjük, majd olyan hőmérsékletűre hűtjük, mely azonos az elaintermelésünk átlagos titerével. Tudományos meghatározásoknál a lepényt  $+6^{\circ}$ -ra hűtjük.

A zsírsavlepényt lassú, egyenletes nyomással kisajtoljuk s a lefolyó olajsavat összegyűjtjük, hogy dermedési pontját ellenőrizhessük. Nem szükséges az olajat mennyiségileg gyűjteni össze, mert az olaj mennyiségét a lepény súlycsökkenéséből állapíthatjuk meg, de az összes olaj kisajtolása sem szükséges (nem is lehetséges), elég a sajtolást addig folytatni, míg az olaj kicsurgása szemmel láthatólag megszűnt.



Ekkor a lepényt a sajtóból kiveszszük és lemérjük: a súlyveszteség az (első sajtolásra elválasztható) olaj mennyisége. A kendőben visszamaradó, most már szilárdabb lepény még sok olajat tartalmaz, melynek elválasztása csak úgy lehetséges, ha a sajtolást magasabb hőfokon ( $40-50^{\circ}$ ) folytatjuk, mikor a folyós olajsav teljesen kicsurog, de eltávozik vele a szilárd zsírsavaknak egy része is. A meleg sajtoláskor kicsurgó zsírsavat *retour*-zsírsavnak hívjuk, mert a gyártásba vissza kerül, dermedési pontja és százalékos összetétele is közel azonos az eredeti zsírsavéval. Ha a *retour*-zsírsav titere (és összetétele) teljesen azonos az eredeti zsírsavéval, ebből ugyanannyi százalék elaint és ugyanannyi százalék szteárint fogunk kapni, mint az eredeti zsírsavból, e második sajtolásból ismét kapunk az eredeti zsírsavval azonos összetételű *retour*zsírsavat é. i. t. E sokszori sajtolást természetesen nem fogjuk elvégezni, mert a kapható elain és szteárin mennyiségei *geometria progressziót* adnak, melynek  $q$  hányadosa a *retour*zsírsav mennyisége. Ha tehát a sajtolásra lemerő zsírsav mennyiségét 1-nek nevezzük,  $m$  a belőle első sajtolásra kapható szteárinnak százalékokban kifejezett mennyisége,  $q$  a *retour*zsírsav mennyisége,  $n+1$  a sajtolások (teljesen elegendő, ha  $n+1=7$ ), akkor a zsírsavban levő szteárin mennyisége

$$M = m \frac{q^n - 1}{q - 1}$$

Lássunk egy példát:

1. *Sajtolás előtt.* Lemértünk

112 db. lepény + kendő	1175.5 kg.
112 „ kendő	299.5 „
112 db. zsírsavlepény	876.0 kg.

2. *Hidegen sajtolva:*

112 db. lepény + kendő, sajtolás előtt	1175.5 kg.
112 „ „ „ „ után	836.0 „
Elain	339.5 kg. = 38.75%

3. *Melegen sajtolva:*

112 db. hidegen sajtolva	836.0 kg.
112 „ melegen „	571.0 „
Lefolyt <i>retour</i> zsírsav	265.0 kg.

4. *A kendőkben felszíva maradt retourzsírsav:*

112 db. kendő súlya sajtolás után	332.0 kg.
112 „ „ „ „ előtt	299.5 „
A kendőkben felszíva maradt <i>retour</i> zsírsav	32.5 kg.
Az összes <i>retour</i> zsírsav 3. + 4.	297.5 kg. = 33.94%

5. *A kendőkből kivett szteárin* 237.0 kg. = 27.07%

Igy az összes szteárin

$$M_s = 27.07 \frac{0.3394^6 - 1}{0.3394 - 1} = 40.92\%$$



Ugyanúgy számítva az *elain* mennyisége

$$M_e = 38.75 \frac{0.3394^6 - 1}{0.3394 - 1} = 58.70\%$$

Az *elain* és a *szteárin* összege itt csak 99.62%, a mi onnan van, hogy a kísérletben az *elain*, *retourzsírsav* és a *szteárin* összege a kísérleti hibák miatt csak 99.76%.

Mint látható, az egész eljárás két feltétel megtartásán mulik:

1. hogy az *olaj* *dermedési* pontja azonos legyen a gyár által termelt *olaj* átlagos titerével, vagy tudományos vizsgálatoknál a lehető legkisebb legyen;

2. hogy a *retourzsírsav* *dermedési* pontja azonos legyen a vizsgálandó *zsírsav* *dermedési* pontjával. Míg az első föltételt könnyű megvalósítani, a *zsírsav* és a *retourzsírsav* *dermedési* pontjainak azonosságát csak bizonyos gyakorlattal érhetjük el, de a dolog korántsem oly nehéz, mint a milyennek látszik. A *retourzsírsav* *dermedési* pontja t. i. minden mesterkedés nélkül is mindig közel azonos az eredeti *zsírsav* *dermedési* pontjával. De ennél többet nem is kell elérnünk, mert számítással, vagy egyszerű kísérlettel könnyű a *retourzsírsavnak* azt a mennyiségét megállapítani, mely keletkeznék, ha a *dermedési* pontok egyenlők volnának. A *retourzsírsav* titere u. i. legfeljebb 1—2°, de leggyakrabban csak néhány tizedfokkal szokott eltérni az eredeti *zsírsav* titerétől s ily kis távolságra a *dermedési* pont a *szteárintartalommal* arányosan változik. Ha a *retourzsírsav* *dermedési* pontja ( $t_r$ ) *magasabb*, mint az eredeti *zsírsavé* ( $t_z$ ), akkor a hozzá keverendő *elain* mennyisége

$$m_e = 100 \frac{t_r - t_z}{t_r - t_e},$$

hol ( $t_e$ ) az *elain* titere. Ha a *retourzsírsav* *dermedési* pontja *alacsonyabb*, mint az eredeti *zsírsavé*, a *szteárin* egy részét a *retourzsírsavhoz* vissza kell tenni s ez a mennyiség, ha a *szteárin* titere  $t_s$ :

$$m_s = 100 \frac{t_z - t_r}{t_s - t_r}$$

Az *elain*-, illetőleg a *szteárin* mennyiségét a *retourzsírsavhoz* hozzá tesszük; ezt tényleg meg is tehetjük, miáltal meggyőződünk, hogy a *retourzsírsav* titerét helyesen javítottuk-e? Például, ha a kísérlet szerint

	Százalék	Titer
Zsírsav	100.00	42.0°
Elain	48.24	15.0°
Retour	16.12	41.5°
Szteárin	35.60	52.0°

akkor  $m_s = 0.48\%$ , a *retourzsírsav*  $= 16.12 + 0.48 = 16.60\%$ , s a *szteárin*:

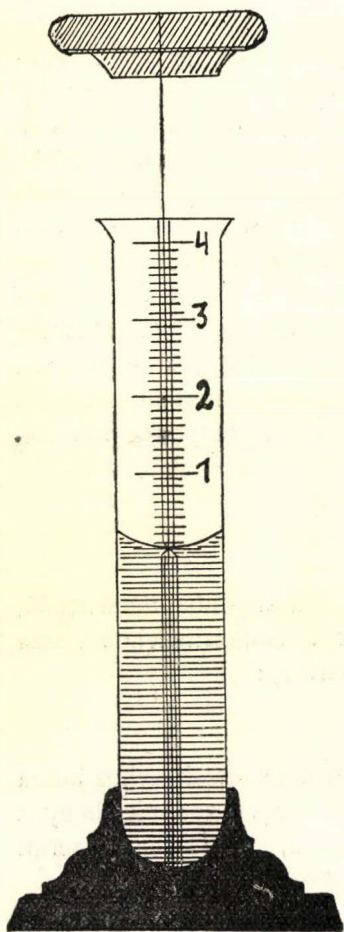
$$M_s = 35.60 \frac{0.166^6 - 1}{0.166 - 1} = 42.69\%.$$

## Egyszerű eljárás szilárd zsiradékok fajsúlyának meghatározására.

Irta: Kazay Endre.

A testek fajsúlyának — azaz a térfogategységben foglalt anyag súlyának — megállapításához nincsen egyéb adatra szükségünk, mint az anyag általános súlyára  $S$  és térfogatára  $V$ , melyeknek viszonya maga

a fajsúly:  $\frac{S}{V} = D$ . Eme viszony meghatározására, főleg a szilárd testeknél, a számos módszer között legegyszerűbb a következő. A megvizsgálandó anyag súlyát  $S$  pontosan meghatározva, térfogatát oly módon állapítjuk meg, hogy az anyagot egy  $\frac{1}{10}$  cm<sup>3</sup>-ekre osztályozott hengerűvegben víz alá merítjük: a víznek az alámerített test által okozott térfogatnövekedése nem más, mint az anyag keresett térfogata  $V$ . Az anyag által kiszorított víz súlyának mérésére tehát nincsen szükség, mely körülményes és a hőmérsékleti javítások miatt nem is közvetlen eljárás.



A térfogatnak ilyes meghatározására a közönséges keskeny mérőhengereket lehet használni, melyeknek űrtartalma 10—15 cm<sup>3</sup>. A meniszkusznak pontos és legalább  $\frac{1}{30}$  cm<sup>3</sup>-ig terjedő leolvashatása végett azonban czélszerűbb a hengert oly büretta-csőből készíteni, melynek tejüveg háttérén egy kék sáv vonul végig; a sáv a meniszkusz határán ék alakúan keskenyedik s ennél fogva a leolvasást pontosan végezhetjük. Viaszféléknél, paraffinnál, melyek alacsonyabb fajsúlyuk miatt a vízben nem merülnek alá, a mérőhengerre egy súlyosabb fafedőt helyezünk, melyből vékony 2—3 cm. hosszú aczéltű nyúlik le.

A megvizsgálandó, viaszféle anyagból meleg késsel egy hosszúkas, 2—3 grammnyi darabot *simára* faragunk, hogy felületén levegőbuborékok ne legyenek; az így elkészített anyagot pontosan lemérjük és a fedél tűjére tűzzük. A hengerbe annyi vizet öntünk — vigyázva, hogy oldalát össze ne fecskendezzük —, hogy 3—4 cm<sup>3</sup> még szabadon maradjon; a meniszkusz állását leolvassa, vagy



0-al jelölve a fedőt a türe szűrt anyaggal a hengerre helyezzük s az anyag által kiszorított víz térfogatát pontosan leolvassuk.

Egyszerűségénél fogva nemcsak gyógyszerészeknek, hanem mineralógusoknak is ajánlható ez az eljárás. Vízben oldódó anyagok fajsúlyának megállapítására benzolt használhatunk, vagy bármi más folyadékot, a mi az anyagot nem oldja, mert jelen esetben a kiszorított folyadék térfogatát és nem súlyát mérjük, mint az eddig használt eljárásoknál. A III. magy. gyógyszerkönyv, mely rendeltetésénél fogva is a legegyszerűbb módszereket írja elő, a viasz fajsúlyának meghatározásában inkább szellemes, mint praktikus s éppen ez indított eme általam már régen használt módszer ismertetésére. A III. magy. gyszk. módszere t. i. abban áll, hogy alkoholt, melyben tetszés szerinti nagyságú viaszkecska áll, vízzel óvatosan addig hígítunk, míg a keverék fajsúlya a viaszéval azonos, a mit a viasznak a folyadék bármely magasságában való nyugalmi állapota jelez. A hígított szesz fajsúlyát megmérve, jutunk kerülő és nehézkes úton a viasz kétes értékű fajsúlyához.

Anyag	S	V	D
Sárga viasz --- ---	2·36	2·28	0·964
Japán viasz --- ---	3·12	3·10	0·995
Carnauba viasz ---	2·87	2·87	1·000
Ceresin --- --- ---	2·65	2·45	0·924
Paraffin --- --- ---	2·54	2·34	0·924
Faggyú --- --- ---	3·00	2·83	0·940

## Az arany-ezüst ötvözetek feloldása királyvízben.

Irta : *Loczka József.*<sup>1</sup>

A lemezzé hengerelt vagy kalapált arany-ezüst ötvözet ha tizenöt százaléknál több ezüstöt nem tartalmaz, királyvízben még elég könnyen feloldódik. Ha azonban az ezüsttartalom tizenöt—hetven százalék, akkor a feloldás már nem megy végbe simán; ugyanis az ötvözet-lemezke felületén csakhamar ezüstchlorid réteg keletkezik, mely azután a királyvíz, illetve a chlór további hatását megakadályozza.

A tapasztalat azonban azt mutatta, hogy a salétromsav azokból az arany-ezüst ötvözetekből, a melyeknek ezüsttartalma legalább hetven százalék, az ezüstöt teljesen kioldja s az arany visszamarad.

<sup>1</sup> Előadta a K. Magy. Természettudományi Társulat Chemiai-ásványtani szakosztályának 1911. december 19-én tartott ülésén.



E tapasztalat alapján azután egy módszer fejlődött ki, melyet *quartationnak* neveznek s lényege a következő. Az ötvözet ezüsttartalmát próbakövön csak körülbelül határozzák meg s ha tizenöt százaléknál nagyobbnek találták, akkor még annyi tiszta ezüstöt mérnek le hozzá, hogy súlya háromszor akkora legyen, mint az aranyé. Ezt az aranyat és ezüstöt háromszoros súlymennyiségű ólommal kupellán (csonthamúból készült lapos edénykén) összeolvasztják; az ólom ólomoxiddá változik, mely a kupella anyagába húzódik s visszamarad az arany-ezüst gömböcske. Ezt lemezzé hengerelik, lemérik, salétromsavval az ezüstöt kioldják s a hátramaradt aranyat szűrőn kimosva, azután kihevítve mérlegezik. A salétromsavas oldatból az ezüstöt meghatározzák; a súlyából a lemért ezüst súlyát levonják, a különbség az ötvözetben volt ezüst súlya.

E módszernek két hibája van: egyik az, hogy a kupella anyagába a nemes fémből is behúzódik egy részlet, miáltal veszteség származik; másik az, hogy ezek az ötvözetek és a természetes arany, az aranyon és ezüsten kívül kevés rezet, vasat stb. is szoktak tartalmazni, melyek oxidálódván, az ólommal együtt a kupellába húzódnak, tehát súlyukat meghatározni lehetetlen.

Ha tehát kíváncsi, hogy az ilyen ötvözetek összes alkotórészeit is meghatározzuk: akkor őket mégis csak királyvízben kell feloldani.

Az eljárás ez volt. Az ötvözetlemezkét leöntjük királyvízzel, felületén ezüstchloridréteg keletkezik s ha a királyvíz hatása erősebb melegítésre is megszűnik, az oldatot leöntjük, az edényt kétszer-háromszor vízzel kiöblítjük, a lemezkéről az ezüstchloridot kevés ammoniumhydroxiddal feloldjuk, vízzel lemossuk és ismét királyvizet öntve reá, az eljárást addig ismételjük, míg az ötvözet teljesen feloldódik. Az oldatban levő alkotórészeket ismert módon határozzuk meg.

Az eljárás nehézkes és sokszor napokig tartott a feltárás.<sup>1</sup>

Alkalmam volt a Nemzeti Múzeum régiségtára részére több őskori aranytárgyat elemezni. Minthogy 15%-nál több ezüsttartalomra is gondolhattam, az volt törekvésem, hogy e több-kevesebb ezüstöt tartalmazó aranytárgyakat kevés királyvízben, lehetőleg rövid idő alatt egyszeri eljárással feloldjam.

Czélomat két feltétel kielégítésével értem el.

1. Tekintve, hogy a királyvíz a lemezt mindkét felületén bizonyos mélységig megtámadja, illetve az aranyat kioldja és az ezüstöt ezüstchloriddá változtatja, mely a lemezt kéregként bevonja, a lemezkét oly vékonyra kalapáltam, hogy a kioldás okozta (megtámadási) mélységek a lemez közepén találkozzanak; ekkor a feltárás egyszer ráöntött királyvízzel is sikerült.

<sup>1</sup> H. ROSE, Handbuch der Analyt. Chemia. VI. Aufl., II. Bd., S. 265—268, 1871.



2. Gondoskodtam arról, hogy a királyvíz ne merüljön ki gyorsan, azaz: a chlórfejlődés ne legyen rohamos, az oldat állandóan telítve maradjon chlórral és a lassú chlórfejlődés következtében e gázból minél kevesebb szállhasson el felhasználatlanul.

Eljárásom részletei: Az aranytárgy elegendő részecskéjét tiszta fényes aczélülőn fényes aczélkalapáccsal vékony, cigarettapapirosnál vékonyabb lemezzé kalapáltam. A lemezt (félíg higított sósavból 1 r. és 10 rész víz) ujjaim között nagyon híg sósavval, azután vízzel, alkohollal és aetherrel lemostam, megszáritás után lemértem és lefedett hengerüvegben, melyet hideg vízbe állítottam, elegendő, kb. néhány  $\text{cm}^3$  füstölő sósavval és sárga füstölő salétromsavval öntöttem le. A kezdetben heves hatás csakhamar alábbhagy, a chlórfejlődés meglassabbodik, ekkor a lefedett hengerüveget nagyobb hengerüveggel leborítva, éjen át állni hagytam. Másnap a lemez már vagy legnagyobbbrészt fehér, vagy pedig még barna; a barna szín azt jelenti, hogy folytatni kell a hatást. Ekkor a lefedett hengert gyenge hőmérsékű vízfürdőre állítottam, mire a chlórfejlődés megindult és 3—4 óra elmultával a lemezke hófehér (ezüstchlorid) lett. Ekkor a fürdőt erősebben melegítettem, hogy a királyvíz elbomoljék; ha ez megtörtént, az oldatot néhány köbcentiméterre bepároltam, hogy a sav legnagyobb része eltávolodjék. Erre felhigítottam és a csapadékleülepedés után az oldatot (most t. i. kiválik a savban oldott ezüstchlorid) megsűrtem és az ezüstchloridlemezkét kimostam. A szűrőn maradt részt meleg, híg ammoniumhydroxiddal leoldottam s az esetleg rajta maradt oldhatlan részt külön határoztam meg. Az ammoniás oldatot hydrogénsulfiddal telítettem s csak a csapadék leválása után savanyítottam meg az oldatot, hogy a nagyon csekély (néhány tizedmilligramm) arany is, mely az ezüsstel mindig visszamarad, leváljék. Most megsűrtem s ha az ezüst 2—3 cg.-nál nem több, hosszú ideig tartó hevítéssel (mert a keletkezett  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  nagyon nehezen redukálódik hevítés által) ezüstté redukáltam. Minden mérés közt legalább egy órán át Bunsen-féle lámpalánggal erősen kell hevíteni a porcellántégelyt addig, a míg súlykülönbség nem észlelhető. Ha az ezüst mennyisége 2—3 cg.-nál több, akkor feloldom salétromsavban, a visszamaradt aranynyomoktól megsűröm, az  $\text{AgCl}$ -t leválasztom. Az aranyat az arany főtömegéhez adom. A hevítéssel redukált ezüstöt mérés után salétromsavban feloldom, az aranynyomtól szűröm, az aranyat lemérem, melynek súlyát az előbbtől levonva, megkapom az ezüst súlyát.

Az ezüstchloridról leszűrt oldatot sósavval párologtatom le, hogy a még esetleg jelenlevő salétromsavat elbontsam, nagyon kevés (kb. 1—2  $\text{cm}^3$ ) híg sósavat elegyítek hozzá, vízzel körülbelül 50  $\text{cm}^3$ -re felhigítom s körülbelül 2 g. tisztított normális oxálsavas kálium vagy oxálsav ( $\frac{1}{2}$  g. aranyra elég) oldatával elegyítve, vízfürdőn, lefedett csészében



melegítem, az arany részint fényesen, részint pedig barna szivacsos tömegben válik le, 24 óra múlva megszűröm s kihevítve mérlegezem. A leszűrt oldatból hidrogénsulfiddal a rezet választom le, megszűröm s mint oxidot mérlegezem. A rézoxidban is van néhány tizedmg. arany, azért a rézoxidot salétromsavban oldom, az aranynyomoktól leszűröm az oldatot, a maradékot mérlegezem és a talált súlyt az előbbiből levonom, midőn megkapom a tiszta rézoxid súlyát. A rézsulfidról leszűrt oldatból a vasat határozom meg.

A leírt királyvizes eljárás mindenképpen bevált az általam elemzett aranytárgyaknál, melyekben 11—27% ezüst volt. Minthogy ennél több ezüstöt tartalmazó arany-ezüst ötvözetek mind a gyakorlatban, mind a természetben előfordulhatnak, azért szénen, forrasztócsővel, 35%, 45% és 81·86% ezüstöt tartalmazó arany-ezüst ötvözeteket készítettem (melyeknek összetétele az összeolvasztás után kissé megváltozott) s az említett módon királyvízben oldottam. Az oldat kivétel nélkül mindig jól sikerült.

Az utóbb említett ötvözet-lemezeket kevés vízzel megkísérlem hígított füstölő salétromsavban oldani, az oldatot lepároltam és kitünt, hogy a 35% ezüsttartalmú ötvözetből, az ezüstből csak nyomok oldódtak; a 45%-osból már sok ezüst oldott ki s a hátramaradt arany néhány óra alatt kristályvízben teljesen feloldódott s csak nagyon csekély ezüstöt tartalmazott.

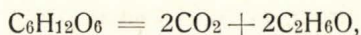
Tehát a salétromsav már 45%-os ezüstöt tartalmazó arany-ezüst ötvözetből az ezüst legnagyobb részét kioldja, ellentétben azzal a tájékoztatással, hogy csak a 75%-os ezüstöt tartalmazó ötvözetek ezüstjét oldja ki.

## Az alkoholos erjedés chemiai szempontból.

Irta: Dr. Fodor Andor.

### I. Az alkoholos erjedés termékei.

Az első kutató, a ki a czukorból erjesztő gomba hatására létrejövő alkoholos erjedés tünetényeit egyenletben fejezte ki, Gay-Lussac volt. E szerint az ismert



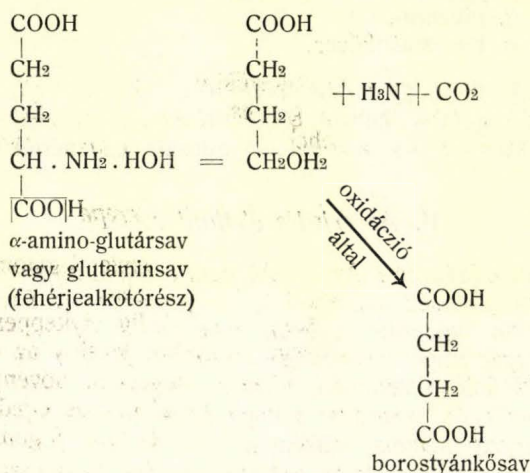
mely azt mutatja, hogy az elerjedt cukor tökéletesen alkohollá és szénsavvá bomlik szét s hogy e két termék egyenértékű mennyiségben keletkezik.

Pasteur azonban, a ki azt találta, hogy alkohol és szénsav mellett állandóan *glycerin* és *borostyánkősav* is van, új alakot adott az egyenletnek, melyben utóbbi két terméknek keletkezése czukorból kellőképpen fel volt tüntetve.

Újabb kutatások bebizonyították, hogy ez a két vegyület nem a cukor erjedésfolyamatának terméke, hanem hogy mellékhatások eredménye. Így a *glycerin* Burkner és Meisenheimer szerint redukziós folyamatokra vezethető

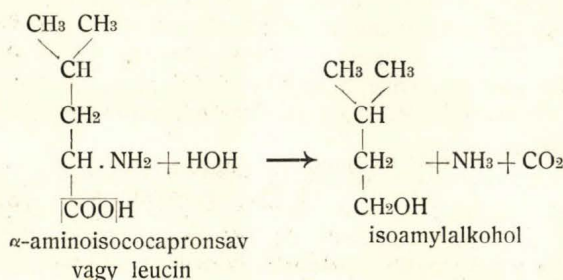


vissza, melyek az alantabb bővebben tárgyalandó tulajdonképpeni erjedési bomlást kísérik, a *borostyánkősav* pedig Ehrlich<sup>1</sup> szerint úgy keletkezik, hogy az erjesztőgomba sejtjeiben többek között olyan enzimek vannak, melyek aminosavakat a következőképpen bontanak szét:

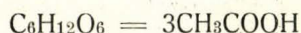


Ehrlich ezt a folyamatot, mely alkalmasint minden élő sejtben megtalálható, az *aminosavak ammoniás erjedésének* nevezte el és az újabb enzimológia jól tudja, hogy ez az erjedési tünetény különös, úgynevezett *desamidáló enzimeknek* tulajdonítható.

Így keletkezik a cukor alkoholos erjedésénél egy második melléktermék is: az *isoamylalkohol* (a kozmás olajok főalkatrésze), szintén egy fehérje bomlástermékből: *leucin*-ből:



Egy további mellékterméket, az eczetsavat Burkner és Meisenheimer<sup>2</sup> egy a gombában végbemenő harmadik erjedési fajnak, a cukor eczetsavas erjedésének tulajdonítják:



s az enzimet, mely ezt a hatást előidézi, *glükacetáz*-nak nevezték el.

Az erjedés végtermékei között még ezeken kívül számos test jelenik meg, melyekre alantabb visszatérek, így pl. hangyasav, acetaldehyd, tejsav stb. Ezek a termékek már az alkoholos erjedésben szerepelnek és nem pusztán a gomba sejtjeiben végbemenő anyagcsere-folyamatok eredménye.



Pasteur, továbbá Jodlbaur szerint az alkoholos erjedésnél keletkezik 100 g. szőlőcukorból:

4·64 g. szénsav ( $\text{CO}_2$ ),  
4·83 g. aethylalkohol,  
2·5—3·6 g. glycerin,  
0·4—0·7 g. borostyánkővas.

Előrebocsátom, hogy a következőkben leírandó *sejtnélküli erjedésnél*, a hol tehát élő gomba helyett gombaprésnedvet használunk a cukor elerjesztéséhez, szénsav és alkohol ugyancsak egyenértékű mennyiségben keletkezik.

## II. Az erjedés élettani szerepe.

Mit értünk erjedésen? Az utóbbi nem chemiai fogalom, hanem inkább biológiai. Olyan jelenség az erjedés, melyet alacsony növényi szervezetek okoznak (gombák, baktériumok stb.), még pedig olyképpen, hogy az erjedést előidéző organizmus mennyisége elenyésző kicsiny az erjedő anyaghoz képest. Előre felemlítem azonban, hogy a magasabb növények is termelnek cukorból alkoholt és szénsavat s hogy az alkoholos erjedés a növényzetben eléggé elterjedt folyamat, miként később érinteni fogom.

A 19. század közepe táján két elmélet állt egymással szemben: az egyik Pasteur, a másik Liebig elmélete volt. Ez utóbbi azt hirdette, hogy a cukornak erjesztőgomba okozta erjedése kórtani tünet, jobban mondva, szerinte a gombában végbemenő bomlásfolyamatok a cukor molekulájára ruházkodnak át. Pasteur azonban felismerte, hogy az erjedés *élettani jelenség*, mely akkor nyilvánul, ha a gomba oxigénhiányban szenved és arra van utalva, hogy oxigénben dús szerves vegyületek (cukor) elbontása árán szerezze meg az életéhez szükséges energiamennyiséget. A növényi lélekzés e fajtát: *anaerob* avagy *intramolekuláris lélekzésnek* nevezzük. Míg tehát Pasteur-nek az volt a véleménye, hogy elegendő oxigén jelenlétében is elerjed a cukor  $\frac{3}{4}$  része (Burkner és Rapp stb.), az erjedés azonban sokkal élénkebb oxigén kizárásakor. A többi anyag jelenléte azonban okvetlenül szükséges az erjesztőgomba szaporodásához, tehát a gomba tenyésztéséhez.

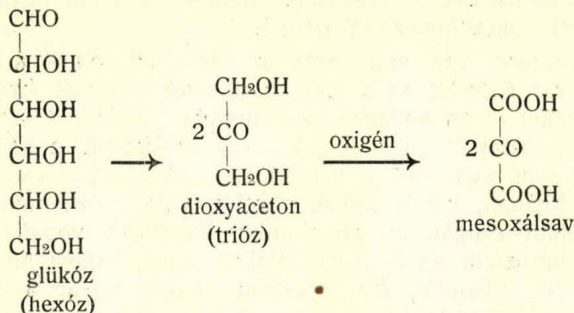
Az alkoholos erjedés e szerint az anaerob lélekzés egyik neme.

De visszatérek arra az imént közölt tényre, hogy magasabb növényi szervezetek is termelnek alkoholt és szénsavat. Már 1878-ban sejtette Pfeffer, hogy a magasabb növények anaerob-lélekzése nem egyéb, mint alkoholos erjedés. Ezt a kérdést újabban Godlewski lengyel és Palladin, továbbá Kostitcsev orosz biológusok oldották meg, kik azt találták, hogy ha a növényi csírák levegő kizárása mellett cukorból táplálkoznak, ez utóbbit ugyan úgy erjesztik el alkohollá és szénsavvá, mint az erjesztőgomba a rég ismert erjedési jelenségnél. A magasabb növények sejtjei tehát ugyanazokat az enzimyanyagokat tartalmazzák, mint az erjesztőgomba.

Most már nyilvánvaló, hogy valamennyi növényi cukorbontás, tehát az anaerob lélekzésnél végbemenő is, ugyanazoknak az enzimeknek hatására megy végbe, mint az anaerob cukorbontás, vagy a mi chemiailag mindegy, az erjedés, míg azonban utóbbiaknál a végtermékek alkohol és szénsav, addig az aerob cukorbontásnál a közbenső termékek oxigén jelenléte követ-



keztében oxidálódnak és növényi savakká változnak át. Így keletkezik a *mesoxálsav*:



Pasteur ismerte fel először, hogy az erjedést egy erjesztő indítja meg, mely felfogást az újabb fizikai kémia (Bredig, Tammann, Henri) is jóváhagyott.

1897-ben Burkner és Meisenheimer<sup>3</sup> az erjesztőri alkotott felfogásnak egészen új fordulatot adtak azon felfedezésükkel, hogy az erjedés jelentkezik abban az esetben is, ha az erjesztőgomba helyett ez utóbbi kisajtolt nedvével dolgozunk, melyet úgy állítunk elő, hogy a gombát infuzoriafölddel szétőröszöljük, sejtjeit ezen mechanikus eljárással széjjelszaggatjuk, majd hidraulikus sajtóval nedvét kisajtoljuk.

Ez a találmány bebizonyította azt, hogy a gombában termelt erjesztő a sejten kívül is gyakorol hatást s hogy az erjedés csak annyiban élettani folyamat, a mennyiben csakis az élő sejt hozza létre az erjesztőt.

Ezt a megfigyelést azonban ki kell egészíteni Euler<sup>4</sup> legújabb kísérleteinek eredményével. A meddig ugyanis erjesztő (röviden csak egy erjesztőről, vagy enzimről beszélek, ámbár, mint később látni fogjuk, az erjedésnél egy enzimesoport összműködéséről kell beszélnünk) a gombasejtben van, addig utóbbi protoplazmájával szoros összeköttetésben áll és osztozik ennek sorsában. Ha a protoplazmát chloroformmal megmérgezzük, akkor elmarad az erjedés. Ha az enzim a sejtben önállóan működne, akkor ez az eset nem következne be, mert ha az enzimet kioldással, avagy sajtolással a sejtől kiválasztjuk, a kisajtolt nedvben foglalt enzim az előbbi mérgehatással szemben érzéketlen marad. Az enzimet tehát az élő plazma termeli, elhasználtatása után pedig visszaalkotja.

Burkner-ék ama felfedezése, hogy sejtek helyett sejtnedvekkel is lehet enzimhatásokat gyakorolni, óriási lendületet adott az enzimológiai kutatásoknak és bár még nagyon messze vagyunk attól, hogy az enzimek kémiai anyagát ismerjük és működésüket mint kémiai vegyületek folyamatát kövessük, mégis némi világosságot kaptunk az enzimek fizikai-kémiai, vagyis *dinamikai* terén. A következőkben az alkoholos erjedés dinamikai részét fogom röviden érinteni.

### III. Az alkoholos erjedés dinamikája.

Ha szőlőcukor a  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{CO}_2$  egyenlet értelmében bomlik szét alkohollá és szénssavvá: akkor ez egy elsőrendű folyamat és mint ismeretes, sebességi állandója

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-a}$$



hol  $\alpha$  a szőlőcukor eredeti koncentrációja,  $x$  a  $t$  idő múlva átalakult szőlőcukorkoncentráció,  $k$  sebességi állandó elsőrendű folyamatnál *független* az eredeti koncentrációtól ( $\alpha$ -tól).

Milyen szerepe van már most az enzimnek ennél a folyamatnál? Általánosan el van fogadva az a tétel, hogy ezek a testek *katalitek*. Ostwald a kataliteket olyan anyagoknak ismertette, melyek valamely reakció sebességét megváltoztatják, nagyobbítják, vagy csökkentik, a nélkül azonban, hogy önmaguk részt vennének a reakcióban. Más szóval csakis a reakció sebességi állandójának,  $k$ -nak értékét növelik, vagy csökkentik. Ez a meghatározás azonban csupán az anorganikus katalitekre vonatkozik, mert az enzimek nem tartoznak az ily fajta katalitek közé, hanem olyan hatásuak, melyek a sebességi állandót,  $k$ -t állandóan növelik ugyan, azonban abban különböznek az Ostwald-féle katalitektól, hogy a legtöbb esetben részt vesznek a folyamatban és azzal az anyaggal, a melyre hatnak (substratum), valamint a reakciótermékekkel kémiai vegyületet alkotnak. Tudjuk, hogy az enzimek hatása fajlagos s hogy az az enzim, mely pl.  $\alpha$ -glükózidokat bont el, már arra nem való, hogy a nagyon közelálló  $\beta$ -glükózidokra hasson. Fiffer Emil ezt annak tulajdonítja, hogy az enzim csupán arra az anyagra hat, a melylyel vegyi kapcsolatot „aktív molekulákat” létesít.

Ebből következik, hogy a reakciósebesség, mely annál nagyobb, mennél több ilyen aktív molekula van jelen a rendszerben, az enzim koncentrációjával arányos.

I. 24%-os sackharózoldat inverziója 15·5<sup>0</sup>-on (O'Sullivan és Tompson<sup>5</sup> szerint)

0·15 g. invertintartalom mellett	238	perc	alatt	invertált
0·45 „ „ „	94·8	„	„	„
0·5 „ „ „	30·7	„	„	„

(A számított értékek: 307, 92·1 és 30·7 perc.)

II. 100 cm<sup>3</sup> 5%-os tejcukoroldat hidrolizálása lakkáz segítségével (Armstrong<sup>6</sup> szerint)

0·66 cm <sup>3</sup> lakkáz hozzáelegyítése mellett	24 óra	alatt	2·3%	tejcukor	változott át
1 „ „ „	24	„	3·2%	„	„
2 „ „ „	24	„	6·3%	„	„
5 „ „ „	24	„	15·4%	„	„

Ha azonban az enzimkoncentráció az anyagéhoz képest ilyen nagy, akkor az enzim leköti az előbbinek egész mennyiségét és a reakciósebesség az anyag-koncentrációval lesz egyenes arányban.

III. Invertin hatása 100 cm<sup>3</sup> cukoroldatra (Brown<sup>7</sup> szerint)

% zakharóz	egy óra alatt átalakult
0·25	0·060 g. tejcukor
0·50	0·129 „
1·00	0·249 „

IV. Laktáz hatása 100 cm<sup>3</sup> tejcukoroldatra (Armstrong<sup>8</sup> szerint)

% tejcukor	3 óra alatt átalakult
0·2	0·042 g. cukor
0·5	0·098 „
1·0	0·185 „



Ez eleve nem feltűnő, mert általában el is várható, hogy valamely anyagból annál több alakuljon át, mennél több molekula van jelen a térfogatban:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x) \text{ (mennél nagyobb } a, \text{ annál nagyobb } (a-x) \text{ is).}$$

De bekövetkezhetik enzimreakciónál az az eset is, melyben az átalakult anyag mennyisége *nem* függ ennek eredeti koncentrációjától, a mint a következő két példa mutatja:

V. (Durlaux<sup>9</sup> szerint, 1883)

Az oldat %-os tejczukortartalma	laktáz által átalakult tejczukormennyiség		
	24 óra	46 óra	144 óra alatt
10	1.42	2.22	3.34
20	1.40	2.18	3.38
40	1.44	2.21	3.30

VI. (Tannund<sup>10</sup> szerint, 1889)

Amygdalin- tartalom	emulzin által hidrolizált amygdalinmennyiség		
	14 perc	19 perc	23 perc alatt
2.555 g.	0.61 g.	0.77 g.	0.79 g.
5.11 "	0.61 "	0.85 "	0.98 "
10.22 "	0.50 "	0.73 "	0.86 "

Ez a különböző eset akkor áll be, ha az enzim koncentrációja nagyon csekély és összes mennyiségét a cukor, illetve az amygdalin lekötí. Ekkor az átalakult mennyiség csupán az enzimkoncentrációtól függ és vele arányos.

Végre beállhat az az eset is, melyben nem az anyag, hanem a reakciótermékek létesítenek az enzimmel vegyületet. Ez bekövetkezik, ha fehérjét, pl. ovalbumint, *pepszinnel* feloldunk sósav jelenlétében. A fehérje hidrolites bontása az úgynevezett peptonokhoz vezet, melyek a sósavat lekötik, s így a sósav eltűnésének fokából Sjöquist dán chemikus a hidrolites folyamat haladását jól követhette. Az átalakult fehérje nem állt a pepszinkoncentrációval egyenes irányban, hanem utóbbi négyzet gyökével, a mint ezt Schütz már 1885-ben kimutatta.

Arrhenius szerint ennek a jelenségnek az az oka, hogy a peptonok a pepszinnel vegyileg kapcsolódnak és így a következő egyensúlyi helyzet fog bekövetkezni:

$$\frac{(\text{Szabad pepszin}) (\text{peptonok})}{(\text{Lekötött pepszin})} = \text{állandó},$$

vagyis a szabad pepszin koncentrációja a reakciótermékekkel, azaz a phenolokkal fordított arányban van. Mennél több pepton keletkezik, annál több aktiv szabad pepszinnek kell eltűnnie.

Röviden összefoglalva az enzimeket, katalites hatású anyagoknak tekinthetjük, melyek azonban úgy az anyaggal, mint a reakciótermékekkel vegyileg kapcsolódhatnak és így az elsőrendű folyamat görbét gyakran eltakarják. Az elsőrendű folyamatot az jellemzi, hogy a reakciósebesség úgy az enzimkoncentrációval, valamint az anyagéval egyenes arányú, s hogy *k* a sebességi állandó értéke az anyag eredeti koncentrációjától független.

Miután az egyes lehetőséget felsoroltam, visszatérek a cukorerjesztés esetéhez.



Az első, a ki az erjedési reakció menetét tanulmányozta, még pedig élő gombán, A b e r s o n volt 1903-ban. Az élő gomba és a cukoroldat heterogén rendszert alkotnak, melyre első pillanatra tulajdonképpen az imént idézett homogén rendszerről vonatkozó törvény nem alkalmazható, azonban számos esetben az mutatkozott, hogy gyors diffúzió következtében az ily heterogén rendszerek fizikai szempontból gyakorlatilag teljesen megközelítik a homogén rendszereket. A b e r s o n kísérlete élő gombával, tehát heterogén rendszerrel, valamint E u l e r tanulmányai kisajtott nedvvel, homogén rendszerrel ugyanazt az eredményt adták: *a reakció menete nem felel meg elsőrendű reakciónak*:

### VII. A b e r s o n<sup>11</sup> (1903)

t idő	a szőlőcukor- oldat forgatása	$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0 percz	34·1 <sup>0</sup>	—
31 "	33·0	45·9
91 "	30·9	47·0
125 "	29·7	48·0
213 "	26·7	50·6
306 "	23·5	51·2
393 "	20·9	54·1
514 "	17·7	55·4

hőfok: 29·3<sup>0</sup>;

térfogat: 600 cm<sup>3</sup>;

50 cm<sup>3</sup> 0·288 g. száraz gombát tartalmazott.

### VIII. E u l e r<sup>12</sup> (1905)

t idő	(a-x) = a szőlő- cukorforgatás által meghatározott mennyiség	$k = \frac{10^4}{t} \log \frac{a}{a-x}$
0 percz	1075 g.	—
81 "	1018 "	2·95
124 "	990 "	2·90
224 "	930 "	2·81
324 "	877 "	2·73
355 "	860 "	2·73
381 "	851 "	2·67
406 "	841 "	2·63
730 "	700 "	2·55

IX. 20 cm<sup>3</sup> sajtolott nedv + 8 g. glükóz 20 cm<sup>3</sup> vízben feloldva (E u l e r szerint)

t	x g. CO <sub>2</sub> mely az erjedésnél fejlődött	a-x	k · 10 <sup>5</sup>
0 percz	0·	3·900	
161 "	0·078	3·822	5·44
260 "	0·120	3·780	5·24
358 "	1·161	3·739	5·11
404 "	0·181	3·719	5·10



X.  $20\text{ cm}^3$  sajtolt nedv + 2 g. glükóz  $20\text{ cm}^3$  vízben feloldva

t	x g. $\text{CO}_2$	a-x	k. $10^4$
0 perc	0	0.968	
167 "	0.0855	0.8825	2.40
240 "	0.123	0.845	2.46
332 "	0.152	0.816	2.29

Látjuk, hogy míg Aberson kísérleteinél élő gombával  $k$  állandó emelkedik, tehát a reakciósebesség nagyobbodik, addig Euler sajtolt nedv kísérletei az ellenkezőjét mutatják: a sebesség folyton csökken. Aberson kísérletéből tehát azt tanuljuk, hogy a glükóz a reakciót eleinte hátráltatja s mennél több erjed el, annál sebesebb a folyamat. Euler (VIII. táblázat) sajtolt nedv-kísérletei viszont az árulják el, hogy itten a glükóz gátló hatását nem vehetjük észre közvetlenül, mert a reakció folyton gyengül, valószínűleg azért, mert ebben az esetben az enzim, vagy az enzimsoport egyik alkotórésze elhasználódik, a nélkül, hogy (mint az élő gombasejtben) visszaképződhetnek. Sajtolt nedv és élő erjesztőgombasejt tehát eltérnek egymástól, nem annyira fiziko-chemiai, mint *élettani* okoknál fogva.

Még egy éles különbség észlelhető: ha egyenlő cukormennyiségeket különböző, gombamennyiségekkel erjesztünk el, akkor azt észleljük, hogy a reakció sebességi állandója arányos a gombamennyiséggel:

$$\begin{aligned} g. &= \text{gomba: } 60 & 20 \\ k &= & 271 & 93.4 \text{ stb.} \end{aligned}$$

Ha azonban sajtolt nedvvel hozzuk a glükózt erjedésbe, akkor azt észleljük, hogy az enzimkivonat fokozásával  $k$  állandó gyorsabban növekszik, mert legtöbbször az enzimmennyiség 1.29—1.67-ik hatványával arányos.

További megfigyelések arra tanítanak bennünket, hogy se a cukor eltűnési fokától, se pedig a keletkező szénsavmennyiségből az erjedési folyamat menetére nem következtethetünk, még pedig azért nem, mert az erjedésnél egy *közbeeső termék* keletkezik.

Az erjedési folyamat tehát 2 részre osztható.

a) glükóz  $\rightarrow$  közbenső termék;

b) közbenső termék  $\rightarrow$  szénsav + alkohol.

Világos, hogy abban az esetben, ha a közbenső termék a rendszerben felhalmozódik, akkor a glükóz forgatási csökkenése csupán az első reakcióról ad felvilágosítást, a keletkező szénsav meghatározása pedig csupán a másodikról.

Az erjedési folyamat 2 részét tehát külön-külön kell tanulmányoznunk.

Egy ilyen közbenső termék keletkezését már régóta valószínűnek tartották s látni fogjuk a következő fejezetben, hogy tejsav volt az a vegyület, mely rövid idő előtt mint ilyen termék, általános elismerésnek örvendett. Euler<sup>13</sup> stockholmi laboratóriumában alkalmam volt bebizonyítani, hogy egy közbenső termék keletkezik ugyan az erjedésnél, mely azonban nem savszerű test, hanem redukáló hatású szénhidrát származik, mely a polarozott fény síkját nem forgatja.

(Folytatjuk.)



## Gyógyszerészeti chemia.

Rovatvezető: Széll László.

**Gyógynövények sterilizálása és szárítása.** Ern. Bourquetot. Szerző azzal foglalkozik, hogy a sterilizálás a gyógynövényekre és ezek készítményeinek összetételére miként hat, ha a sterilizálást forró borszeszszel hajtjuk végre, foglalkozik továbbá azzal, hogy e műveletnek miféle jelentősége lehet a pharmacológiára. Tanulmánya szerint a sterilizálást sokszor gyorsan, óvatosan alkalmazott szárítás helyettesítheti s tanácsolja, hogy a zöld növények száradását ellenőrizték a nádcukor mennyisége meghatározásával. A növények földalatti részeiben a nádcukor a szárítás alatt rendszerint növekedik, a földfeletti részekben ellenben csökken.

(*Journ. Pharm. et Chin.*, [7.], 3., 149–61.)

**A Strophantus-magvak érték meghatározása.** Haycock J. 20 g. porított magot előbb petróleuméterrel, majd 70%-os borszeszszel alaposan kilúgozunk. Az alkoholos oldatokat besűrítjük, a maradékot vízben és kénsavban oldjuk és a még jelenlévő zsíros olajat éterrel oldjuk ki, mire a folyadékot vízfürdőn egy óra hosszat melegítjük, hogy a strophantin strophantidinné és strophanthobiozzá alakuljon. A folyadékot most szűrjük s a strophantidint chloroformmal kioldva, a chloroformot elpárologtatjuk, a maradékot kevés borszeszből átkristályosítjuk és 65°-on szárítjuk. A kristályokat lemérve, a talált értéket 0.365-dal sokszorozva, megkapjuk a strophantin mennyiségét. *Strophantidin-reakció*: Tömény kénsavval narancsvörös színeződés, mely 12 óra múlva olaj-zöldre változik.

(*Pharmaceutical Journ.*, [4.], 32., 553–54.)

**A sapo kalinus zsírsavmaradékának szabatos meghatározása.** Müller Arthur. Az idevonatkozó meghatározási módszer a Német Gyógyszerkönyvben előírt számítás alapján túlságosan kicsiny eredményeket ad, minthogy a benzinnel a leválasztott zsírsavak által előidézett térfogatnagyság növekedése nincs tekintetbe véve. Szerző kísérletei alapján a következő előírást ajánlja: 5 g. szappant 100 cm<sup>3</sup> langyos vízben gyógyszeres palackban feloldunk. A folyadékhoz 10 g. hígított kénsavat öntünk s a keveréket addig melegítjük, míg a zsírsavak leválnak. A folyadékot, kihűlése után, 35 g. benzinnel elegyítjük, rázogatóssal a savakat feloldjuk, a vizes folyadékra teget elkülönítjük és a benzines oldatba kb. 1 g. tragantaport teszünk, hogy a víz utolsó részét is eltávolítsuk. A benzines oldatból lemerített mennyiséget beszáritunk és a maradékot lemérjük.

(*Apoth. Ztg.*, 26., 186–87.)

**A bismuthum subsalicylicum előállítása.** Nyman Max és Richard Björkstén. Szerzők a könnyű kristályos készítményt az irodalomban található legkülönbözőbb előírások szerint állították elő. Laboratóriumi használatra legalkalmasabbnak ítélik Fischer és Grützner eljárását. E szerint bismuthnitrátból 484 sr.-t feloldunk salétromsavban, melyet tizenöt-szörös mennyiségű vízzel hígítottunk. A leszűrt oldatot egyenlő térfogatú amoniába öntjük, a csapadékot vízzel mossuk, porcelláncsészében híg péppé dörzsöljük, 138 sr. salicylsavat keverünk hozzá s vízfürdőn óvatosan mindaddig melegítjük, míg a tömeg kristályosan megmarad. A kristályos pépet vázonszöveten összegyűjtjük, kevés langyos vízzel néhányszor leöblítjük és megszáritjuk.

(*Pharm. Centralhalle*, 52., 423–28.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1911. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.  
— Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.  
— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1911. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.  
**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1911. évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**DaDay**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.  
— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetmények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszerű kémia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves kémiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági kémiai technológia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnassági mérések 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A kémia néhány fontosabmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények kintettel a gazdasági növépel. 18—12 kor.



- Magyar birodalom állatvilágának** katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezéseken. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Oceánografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.
- Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf trónörökös,** Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színek táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky,** A zempléni szigethegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 13—14, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIII. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wichelhaus,** Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennyolczadik évfolyamának 2. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. MÁRCZIUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 3. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)  
1912



## TARTALOM.

	Oldal
A lithium-aluminiumsilikátok thermoanalizise. Irta: <i>Dr. Balló Rezső</i> ...	33
Az alkoholos erjedés chemiai szempontból. Irta: <i>Dr. Fodor Andor</i> ...	42

### CHEMIA HALADÁSA.

#### CHEMIAI TECHNOLOGIA.

Rovatvezető: *Dr. Jámor József.*

Finoman eloszlatott kovásvav alkalmazhatósága. — Rézbevonatú aczél. — A bor szintelenítésére használatos szénben levő arzén ...	47
Festéket létesítő baktérium. — A nyersvasfaj- és megmerevedési hője. — Ammónia előállítása nitrogénből és hidrogénből. — A robbantózselatin önbomlása. — Fémsulfidok különválasztása ...	48

#### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> ...	177—192
---	---------

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztésséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtták-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVIII. KÖTET.

1912. MÁRCZIUS.

3. FÜZET.

## A lithium-aluminumsilikátok thermoanalizise.<sup>1</sup>

Irta: *Dr. Balló Rezső.*

Még rövid évtizede sincs, hogy T a m m a n és tanítványai a magas hőmérsékletek pontos mérésének lehetősége alapján kidolgozták a thermoanalízis módszerét. E módszer segítségével oly rendszerek egyensúlyi viszonyait is tanulmányozhatjuk, a melyeknél az egyes fázisok mechanikai elválaszthatatlansága miatt, a kémiai analízis lehetetlen. Ez magyarázza meg, hogy az ötvözetek és a silikátok ilyen vizsgálatával egész tudományok újra születtek. Különösen a metallurgia, a silikátipar és az ásványok tanulmányozása nyert sokat e módszerrel, mert sok oly kérdést sikerült megoldani, a mit más úton megoldani nem lehetett.

Ama számos nyereség között, melyet az ásványok kémiai vizsgálata a thermoanalízisnek köszönhet, különösen jelentős, hogy sok természetes silikát kémiai szerkezetét csakis így sikerült megállapítani, mert a természetben előforduló ásványok százalékos összetételét az elegyrészek meglehetősen ingadozóvá teszik, annyira, hogy az analízis szolgáltatott adatokból csak a legritkább esetben következtethetünk a molekula szerkezetére. Az elektromos kemenczék lehetővé tették a silikátolvadékok kényelmes előállítását, a thermoanalízis az olvadék és a belőle kristályosodó silikátok közötti egyensúlyok vizsgálatát. Ennek segítségével sikerül a szintézissel előállítható kovásvvegyületek összetételét megállapítani, a vegyületek elegyedési viszonyaira világot vetni, a komplexvegyületek keletkezését felismerni. De ugyancsak ez a módszer nyújtott módot az egyes silikátok állandósági viszonyainak tanulmányozására és a heteromorf átalakulások felismerésére. A thermoanalízis egyik legfontosabb feladata a lehetséges egyszerű, majd komplexsilikátok megállapítása. Feladatát oly módon valósítja meg, hogy silíciumdioxid és fénoxidok kettős rendszereinek egyensúlyi, főleg kristályosodási viszonyait tanulmányozza. A kristályosodási hőmérsékletnek függését az összetételtől feltüntető görbék legtöbb esetben már megadják a kellő felvilágosítást,

<sup>1</sup> Előadta a kémia-ásványtani szakosztály 1911. évi novemberi szakülésén.



a mit a szilárd fázisok optikai és más fizikai vizsgálása csak kiegészítenek.

Az összes eshetőségeket jelen alkalommal nem tárgyalom, mert Tamman alapvető dolgozatai a könnyen hozzáférhető *Zeitschr. f. Anorg. Chemie* **37.**, 303. oldal (1903) **45.**, 24. oldal (1905) és **47.**, 289. oldal (1905) köteteiben jelentek meg, a melyeket legalább részben Faller ismertetett a „*Kohászati és Bányászati Lapok*“ 1903. (689. old.) évfolyamaiban. Az összetevők kristályos elegyedése esetében lehetséges eseteket én fejtegettem. „*A telített zsírsavak és vízelegyek fagyás jelenségei*“-re vonatkozó tanulmányomban. M. Chem. Folyóirat, 1910.

A Li-Al silikát ásványok molekuláris szerkezetét, bár sok tanulmányban foglalkoztak vele, nem ismerték határozottan. A bécsi egyetem ásvány-chemiai intézetének igazgatója, Doelter Cornelio azzal a megtisztelő felszólítással tüntetett ki, hogy intézetében a Li-Al silikátok egyensúlytani vizsgálatával a lehetséges vegyületeket állapítsam meg és így az ásványok molekulás szerkezetét megvilágítsam.

\* \* \*

Feladatomat olyképpen igyekeztem megoldani, hogy a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  összetevőkből alkotható hármas rendszert több, egyszerű rendszerre bontottam fel. Mindenekelőtt meg kellett állapítanom, a lehetséges egyszerű vegyületeket, a mit a  $\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$  és a  $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  kettős rendszerek vizsgálásával véltem elérni. Ezek ismerete után az egyszerű silikátok, még pedig a *meta*  $[\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3]$  és az *orthosilikátok*  $[\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3]$  kettős rendszereinek és a lehetséges polysilikátok megismerése végett a  $\text{LiAlO}_2 + \text{SiO}_2$  rendszer tanulmányozását tartottam szükségesnek.

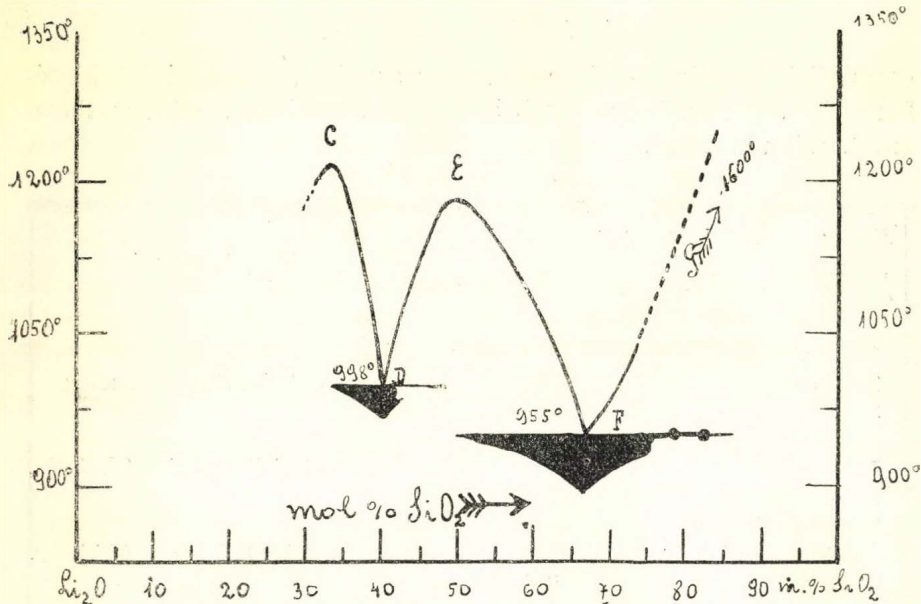
A kísérleteket oly módon végeztem, hogy a rendszer egyik összetevőjéhez a Li-silikáthoz, kevertem mind többet és többet a másiktól, az Al silikáttól. A mol-százalékban kifejezett összetételnek megfelelő keveréket, Merck-czég szállította, teljesen tisztának jelzett, kiszáritott  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - és  $\text{SiO}_2$ -ből állítottam elő. A lemért anyagokat nagy porcellánmozsárban történt alapos összekeverés után alkalmas szítán átszítáltam, mozsárban újból összedörzsöltem, midőn a műveletet 3—4-szer ismételve, teljesen egyenletes keveréket kaptam.

Az így előkészített keverékből a Heraeus-féle (platinafoliás) kemenczében végzett kísérleteknél 80—80 g., a Ruhstratt-féle széncsökemenczében pedig 40 g. olvadáknak megfelelő mennyiséget helyeztem el részletekben a külön, e célra szolgáló rendkívül ellentálló mázolatlan Marquart-féle, illetve széneprouvettákban. A Heraeus-féle kemenczében a lassú melegedés következtében már összeolvadás előtt



(900—1000<sup>o</sup>-on) a  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  javarészt elbomlott, a mivel sikerült elhárítanom, a nélkül, hogy az olvadékot túl sokáig, nagyon magas hőmérsékleten kellett volna tartanom, a mi párolgás folytán Li veszteséget okozhatott volna, hogy az olvadék sok  $\text{CO}_2$ -t nyeljen el és bomlatlan  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -t tartson oldva, a mi szintén fagyáspontcsökkenést okozott volna. A Ruhstratt-féle kemenczében ezt oly módon értem el, hogy 3—4-szer megolvasztottam.

Az ily módon előállított egyszerű olvadéknak megállapítottam hűlésgörbéjét; a vékony porcellán csővel védett Le-Chatelier platina-iridium thermoelemnek forrasztási helyét az olvadék közepébe dugtam;



1. rajz.

$C = 2\text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2 = \text{Li}_4\text{SiO}_4 = 1215^\circ$ ;  $D = 3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 = 998^\circ \text{El.}$ ;  $E = \text{Li}_2\text{O} \cdot 1\text{SiO}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 = 1180^\circ$ ;  $F = \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 = 955^\circ \text{EII.}$

a kemence fűtését csökkentve, majd teljesen megszüntetve egyenlő időközökben leolvastam a galvanométeren (feszültségcsökkenésben kifejezett) hőmérsékletcsökkenést. A Heraeus-féle kemenczében a lassú hűlés folytán 60, illetve 30, a Ruhstratt-féle kemenczében pedig 10 másodpercenként olvastam le a hőmérsékletet. Heraeus-féle kemenczének lassú hűlésére tekintettel, a kemence hűlési görbéjét is megállapítottam, hogy annál pontosabban kaphassam meg a kristályosodás kezdetét. Legtöbb esetben, a Li-silikátok erős kristályosodási képességének következtében, elegendő volt 2—2 hűlési görbét fölvennem, melyeknek megegyezése igazolta az észlelés helyességét. A kritikus pontokon és az alumíniumban dús viszkozus elegyeknél a Doeller-féle



kristályosodási mikroszkóppal<sup>1</sup> megállapított olvadásfokkal is, sőt a melegedési görbe felvételével is ellenőriztem adataimat.

A fennebb említett kettős rendszerek közül a  $Li_2O + SiO_2$  rendszert Riecke és Endel,<sup>2</sup> Van Klooster<sup>3</sup> és Wallace R.<sup>4</sup> tanulmányozták; minthogy azonban az ő adataik részben eltérők voltak, magam is végeztem néhány kísérletet, melyek javarészt Riecke és Endell adatait erősítették meg. Az  $Al_2O_3 + SiO_2$  rendszer vizsgálása alól Wallace,<sup>5</sup> de különösen a washingtoni Carnegie-Geofizikai intézetben Shepherd és Rankin<sup>6</sup> tavaly közölt tanulmányai mentettek föl.

A vizsgálatok eredményeiről a következőkben számolok be.

### A $Li_2O + SiO_2$ rendszer.

egyensúlyi (kristályosodási) viszonyait van Klooster, Riecke és Endell adatai, valamint saját adataim, (I. táblázat) alapján szerkesztett 1. rajz tünteti fel.

I. táblázat.

Sorszám	Mol. szá- zálék		A kristályosodás		Az eutektikus fagyás hő- mérséklete	M e g j e g y z é s
	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	kezdeté	vége		
1	31·3	68·7	1200°	—	—	I. = $2Li_2O \cdot SiO_2 = Li_4SiO_4$
2	<b>33·3</b>	<b>66·7</b>	<b>1217°</b>	<b>1217°</b>	—	
3	35·5	64·5	1180°	995°	995°	
4	37·9	62·1	1070°	1000°	1000°	I. etuektikum. $3Li_2O \cdot 2SiO_2$ (?)
5	40·2	59·8	<b>998°</b>	<b>998°</b>	<b>998°</b>	
6	42·7	57·3	1058°	1028°	1028°(?)	
7	48·0	52·0	1170°	1035°	1035°(?)	II. = $Li_2O \cdot SiO_2 = Li_2SiO_2$
8	<b>50·0</b>	<b>50·0</b>	<b>1180°</b>	<b>1180°</b>	—	
9	53·7	46·3	1152°	950°	950°	
10	59·8	40·2	1080°	950°	950°	II. = eutektikum = = $Li_2O \cdot 2SiO_2$ (?)
11	63·7	36·3	1045°	955°	955°	
12	<b>66·5</b>	<b>33·5</b>	<b>955°</b>	<b>955°</b>	<b>955°</b>	
13	67·9	32·1	960°	945°	945°	
14	69·3	30·7	(975°)	930°	930°	
15	72·3	27·7	1000°	920°	920°	
16	73·4	26·6	1040°	945°	945°	
17	78·6	21·4	?	948°	948°	
18	83·1	16·9	?	940°	940°	
19	100	—	1600°	1600°	—	

<sup>1</sup> Leírását és használati módját lásd a „Vegyészeti Lapok“ 1911. évfolyama 18. számának 303–304. oldalán.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. d. Keram. Glas- und verwandten Industrien, Nr. 46 des Jahrganges 43 és Nr. 6 des Jahrganges 44.

<sup>3–4</sup> Zeitschr. für anorg. Chem., 69 k. (1910) 135–157.

<sup>5</sup> Zeitschr. f. anorg. Chem., 63. 1–48. (1909).

<sup>6</sup> Amer. Journ. Sci. (Sill). [4] 28. 293. és Zeitschr. f. anorg. Chem, 68. 371. (1910).



Az egyensúlyi görbét a szokásnak megfelelően szerkesztettem: az abszcisszára a mol. százalékban kifejezett összetételt, az ordinátára a kristályosodási hőmérsékletet mértem fel. Az eutektikus hőmérséklet alatt levő fekete idom függélyes szélessége az eutektikus fagyás időtartamát és ezzel az eutektikum mennyiségét érzékelteti.

Miként az adatokból látható, a rendszer 47·8 súlyrész ( $= 31·3 \text{ mol}$ )<sup>0/0</sup>  $\text{SiO}_2$ -t tartalmazó keverékből, egészen 90·8 súlyrész ( $= 83·1 \text{ mol}$ )<sup>0/0</sup>  $\text{SiO}_2$  tartalomig van kidolgozva. 47·8<sup>0/0</sup>  $\text{SiO}_2$ -nál kevesebbet tartalmazó keverékekkel nem végezhetők kísérletek, mert a  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2$  között ily arányon túl nem folyik le teljesen a reakció; a  $\text{Li}_2\text{O}$  pedig nem állítható elő, sem  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -ból (a  $\text{Li}_2\text{O}$  erős párolgása miatt), sem  $\text{Li}(\text{OH})$ -ból. Ugyanez okból nem állapítható meg  $\text{Li}_2\text{O}$  olvadási, illetve kristályosodási hőmérséklete sem.  $\text{SiO}_2$ -ban dús olvadékok nagy viszkozitása miatt a thermoreakciók nem állapíthatók meg a kellő élességgel, úgy, hogy a 85<sup>0/0</sup>  $\text{SiO}_2$ -tartalomnál dúsabb keverékekre vonatkozó adatokat csak mint valószínűket értékelhetjük és ezért az egyensúlyi görbe ezen részét csak pontozva jelöltem.

Az egyensúlyi görbe 2 maximumából (*C* és *E*) megállapítható, hogy  $\text{Li}_2\text{O}$  és  $\text{SiO}_2$  egymással két,  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , illetve  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  összetételnek megfelelő vegyületet alkotnak. Riecke és Endell az eutektikumot is mint lehetséges vegyületeket tekintik, a mennyiben körülbelül  $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , illetve  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_3$  összetételnek felelnek meg és a  $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , illetve  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -ben (Kohlrausch) az analogonokat is megtalálni vélték. Én egyiket sem tartom valószínűnek, legfőkébb az *F* pontnak megfelelő  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ -t mondom lehetőségre, de ez sem esne az eutektikus pontba, hanem egy kis maximumra<sup>1</sup>, mely rendkívül csekély volta és az észlelési viszonyok kedvezőtlenége miatt nem észlelhető.

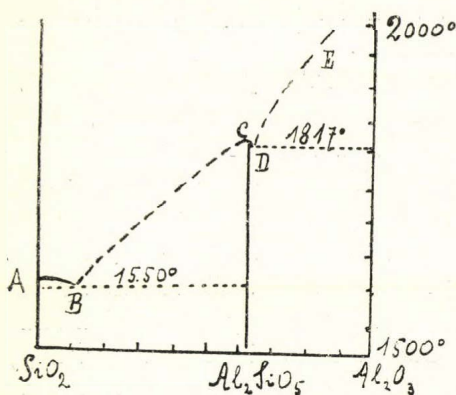
#### $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ -rendszer.

Tanulmányozása rendkívül nagy nehézségekbe ütközik, mert az elegyek kristályosodási hőmérséklete javarészt 1600° fölé esik, mely hőmérsékleteken már csak optikai pirométerek használhatók, a melyekkel thermoreakciók nem állapíthatók meg. Wallace (az idézett munkában) még csak a kristályosodott fázisok mikroszkópi vizsgálatát végezhette, a mivel megállapíthatta, hogy az  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  (*sillimanit*) összetételének megfelelő olvadék egyneműen kristályosodik. Az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ban, illetve  $\text{SiO}_2$ -ben dúsabb elegyekből is csak egyféle, a sillimanitnak megfelelő kristályalakot észlelt, miből következtette, hogy a sillimanit mind az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -dal, mind a  $\text{SiO}_2$ -dal szilárd oldatot alkothat.

<sup>1</sup> Mint ezt a  $3\text{PbO} \cdot 2\text{SiO}_2$  felfedezői Hilpert és Nacken (Berl. Ber. 4 [1910], 2565—2573. o.) is teszik.



Shepherd és Rankin (l. c.), szellemes fogással annyira tökéletesítve az optikai pirometriát, hogy legalább az állandó hőmérsékleten fagyó elegyek (maximum és minimum) kristályosodási hőmérséklete meg-



2. rajz.

állapítható, megvizsgálták e rendszert és az eredményt a 2. rajzban feltüntetett görbében adják.

A rajzban feltüntetett egyensúlyi görbe mindenben megerősíti Wallace megfigyeléseit, a mennyiben csak egy maximumot állapít meg  $1817^{\circ}$ -on, mely a sillimanit összetételének megfelelő olvadék kristályosodási hőmérséklete. A sillimanit és a  $\text{SiO}_2$  között csak egy állandó összetétellel (hőmérséklettel) kristályodó elegy van, a 8 mol. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó

keverék; az  $1550^{\circ}$ -on kristályodó eutektikum. E görbéből azonban még az is következik, hogy az olvadékból az aluminium meta-  $[\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3]$  és orthosilikátnak  $[\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3]$  megfelelő vegyületek nem válnak ki, a mi arra mutatna, hogy e magas hőmérsékleten nem állékonyak.

#### $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -rendszer.

Bár az  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ -rendszer tanulmányozása arra az eredményre vezetett, hogy az olvadékokból *nem válnak ki*  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$  és  $\text{Al}_4\text{SiO}_4$  összetételű vegyületek, mégis a komplexvegyületek keletkezését kutató rendszereknél, az aluminium meta-, illetve orthosilikátot vettem egyik összetevőül, minthogy ezek keletkezésének elmaradása legfőljebb arra mutat, hogy az illető rendszer *magas* reakció hőmérsékletén e vegyületek nem keletkezhetnek.

A metasilikátok olvadékai nagyon könnyen állíthatók elő. Különösen feltűnő a lithiumban dús olvadékoknak, a silikátoknál szinte szokatlanul csekély szívóssága, mi az aluminiumtartalommal növekedik. A viszkozitásnak növekedése 30 mol. %  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  tartalomig egyenletes, azontúl hirtelen oly mértékben növekedik, hogy 50 mol. %  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -t tartalmazó olvadék  $150$ – $170^{\circ}$ -kal a kristályosodási hőmérséklet fölött még annyira szívós, hogy a thermoelem csak a legnagyobb erőfeszítéssel dugható valamennyire az olvadékba. Ennek az a következménye, hogy az észlelt hőreakció csekély.

A metasilikátokra jellemző erős túlhűlést úgy akadályoztam meg, hogy az olvadék nagyobb tömegét állítottam elő és a kemenczét erőlyesen ütögettem.



A metasilikátokra vonatkozó adatokat a II. táblázat tartalmazza.

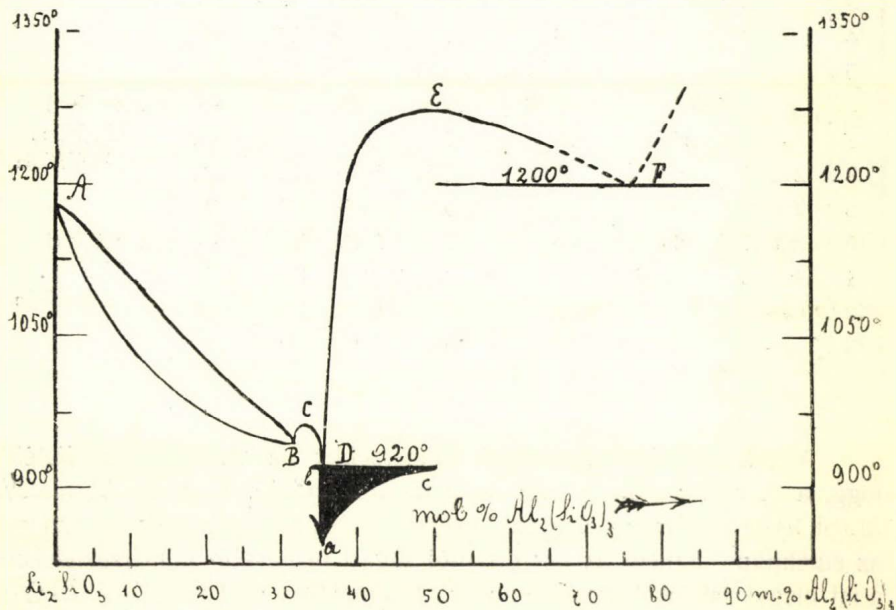
II. táblázat.

Sorszám	Az első leválás	Az eutek- tikum	Mol. százalék		A kristályo- sodás		Az eutektikus fagyás hőmér- séklete	Megjegyzés
	fajsúlya		$Al_2(SiO_3)_3$	$Li_2SiO_3$	kezdő- dik	végző- dik		
1	2.4893	—	—	100	1180°	1180°	—	
2	2.4622	—	10	90	1005°	1035°	—	
3	2.4280	—	20	80	1025°	970°	—	
4	2.3268	—	30	70	960°	940°	940°	
5	—	—	31.82	68.18	960°	938°	938°	
6	2.3880	—	<b>33.33</b>	<b>66.66</b>	<b>965°</b>	<b>965°</b>	—	I. kettősső
7	—	2.3822	35	65	930°	915°	915°	$2Li_2SiO_3 \cdot$
8	2.3531	2.3800	37.50	62.50	1070°	920°	920°	$\cdot Al_2(SiO_3)_3$
9	2.3650	2.3785	40	60	1250°	?	?	
10	2.3127	<b>2.3111</b>	<b>50</b>	<b>50</b>	<b>1275°</b>	<b>1275°</b>	—	II. kettősső
11	2.3222	2.4.86	58	42	1255°	1200°	1200°	$Li_2SiO_3 \cdot$
12	—	—	65	35	1240°	1210°	1210°	$\cdot Al_2(SiO_3)_3$
13	—	2.4823	70	30	?	?	?	

Azt, hogy a kristályosodási hőmérséklet az olvadék összetételétől függ, a 3. rajz tünteti fel. Az isothermából látható, hogy 0—31 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$ -t tartalmazó elegyek kristályosodása nem végződik ugyanazon, az eutektikus, hanem az összetételtől függő magasabb hőmérsékleteken, a mi elegykristálykeletkezésre mutat. Az eutektikum 31 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$  tartalomnál 940°-ra esik, 33.33 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$ -tal gyöngye, (alig 20°-os) maximum nyilvánul, a mi arra utal, hogy  $2Li_2SiO_3 \cdot Al_2(SiO_3)_3$  összetételű kettősső keletkezik. A második maximum 50 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$  tartalomnál (1280°-on) észlelhető, a mi  $Li_2SiO_3 \cdot Al_2(SiO_3)_3$  összetételű kettősső keletkezését bizonyítja. A két kettősső között az eutektikum 34 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$  tartalommal 920°-ra esik. A két kettősső nem elegyedik egymással, mert a közbülső összetételű olvadékok kristályosodása mind az eutektikus hőmérsékletnél végződik. Az eutektikus fagyás időtartama, ugyanoly mennyiségre vonatkoztatva, — nagyjából az eutektikum mennyiségét is méri, — a kettősső összetételéhez való közeledés arányában csökken (mint ez az „abc“ idomból is látható), a mi szintén bizonyítja a kettősső keletkezését. A második kettősső után következő minimum kb. 75 mol. %  $Al_2(SiO_3)_3$  tartalommal 1200°-ra esik. E minimum és a 100%  $Al_2(SiO_3)_3$  között levő egyensúlyi görbe, az olvadékok nagy viszkozitása miatt nem állapítható meg.



Különös gondot kellett fordítanom a kettőssók valóságos keletkezésének megállapítására. Az első kettőssót  $[2\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3]$  alig 4 mol. % koncentráció távolságra eső 2 minimum között csekély  $20^\circ$ -nál magasabb kristályosodási hőmérséklet jellemzi. E kicsiny maximumot könnyen észlelési hibák következményének is tekinthetnők, ha az esetleges túlhűléseket szemmel tartjuk és meggondoljuk, hogy az ily méréseknek alig tulajdoníthatunk  $\pm 5^\circ$ -nál nagyobb pontosságot. Ezért a kristályosodott anyagok fizikai tulajdonságainak vizsgálására különös gondot fordítottam. Első sorban legjellemzőbb tulajdonságot, a fajsúlyt



3. rajz.

$A = \text{Li}_2\text{SiO}_3 = 1180^\circ$ ;  $B = \text{Eu}_1 = 60\text{m.}\% \text{Li}_2\text{SiO}_3 + 31\text{m.}\% \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 = 940^\circ$ ;  $C = 2\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_3$  kettős só  $= 960^\circ$ ;  $D = \text{Eu}_2 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + 34\text{m.}\% \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 = 915^\circ$ ;  $E = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  kettős só  $= 1280^\circ$ ;  $F = \text{Eu}_3 = \text{Li}_2\text{SiO}_3 + 75 \text{Al}_2\text{SiO}_3 = 1200^\circ$ .

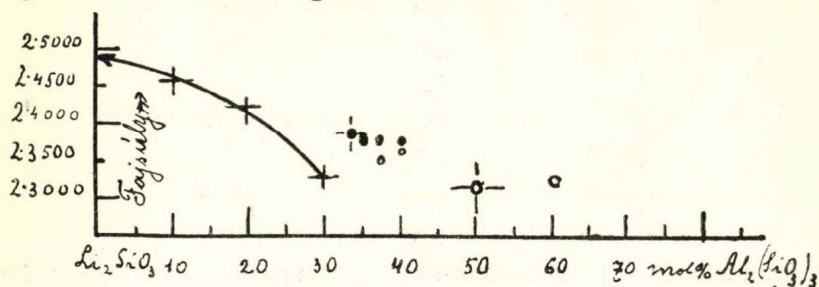
vizsgáltam. A lebegtető módszert használtam (folyadék metylenjodid-benzolegy). A kristályos tömegnek széléről, közepéről és más helyeiről vett lehetőleg kicsiny darabkák fajsúlyát határoztam meg, hogy ily módon az első (a szélén), az utolsó (a középén) kristályosodási termékeknek fajsúlyát megállapítva, a kristályosodás lefolyásáról ezen szempontból is képet alkothassak. 0–30 mol. %  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -t tartalmazó olvadékok kristályos tömegei, úgy a szélén, mint a középén alig, a 3. 4. tizedesben különböző fajsúlyúak, a mi egyneművöltukat bizonyítja, minélfogva elegykristálykeletkezésre mutat. Ugyancsak ezt bizonyítja, hogy az elegyek fajsúlyai a  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  2.4893 fajsúlyából, az  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  tartalommal egyen-



letesen csökken a 30 mol. %-kal bíró elegy 2·3268 fajsúlyáig, hogy a 33·33 mol. %-tartalomnál *megint* 2·3880-ra szökkenjen fel. A második eutektikum [35 mol. %- $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  tartalom] fajsúlya ehhez közel áll: 2·3822. A 37·5 és 40 mol. %- $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -t tartalmazó elegyek kristályai nem egyneműek, mert a fajsúly a tömeg szélén kisebb, mint a középén, a hol alig kisebb a második eutektikum fajsúlyánál, a mi arra vall, hogy az 1. kettősső előtt leváló másik szilárd fázis fajsúlyának jóval kisebbnek kell lennie. Tényleg, az 50 mol. %- $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -t tartalmazó olvadékból kiváló ismét egynemű kristályok fajsúlya állandóan 2·3137, a kísérleti hibák határain belül. Ezentúl a fajsúly ismét növekedik.

Azt, hogy a fajsúly az összetételtől függ, a 4. rajz tünteti fel és ez minden tekintetben megerősíti az egyensúlyi görbéből levezetett következtetéseket.

Azonban minden kétséget eloszlat a csiszolatoknak mikroszkópi vizsgálása. Tüzetesebb vizsgálat nélkül is már a mikroszkópban látható



4. rajz.

○ = Első leválás ; ● = Eutektikus leválás ; ⊗ =  $2\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$  kettősső ;  
⊖ =  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ .

kép világot vet a kérdésre. A hűtési felületre merőlegesen vágott csiszolatok mikrofotogramjai is a 20 mol. %- (és hozzá hasonlóan 0–30 mol. %)  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -t tartalmazó kristályokat egyneműeknek mutatja, a mennyiben ezek csakis a  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -ra annyira jellemző, egy irányban gyorsan növekedett legyezőszerűen elhelyezett kristálypamacsoknak látszanak. Ugyancsak egyféle kristályokból áll a 33·33 mol. %- $\text{Al}_2\text{SiO}_3$ -t tartalmazó tömeg; azonban más alakú, egy-egy kristályosodási központ körül csillagszerűen, a sugár irányban és arra merőlegesen tovább nőtt kristálycsomókból áll. E két képtől teljesen elüt a második kettősső (50 mol. %- $\text{Al}_2\text{SiO}_3$  tartalmú) nagy poliéderez kristályjaiból alakult mozaikszerű kép. (Ennek és a többi anyagoknak mikroszkópi és optikai vizsgálatáról részletesen az ásványtani vonatkozásokat tárgyaló ásvány-chemiai munkában számolok be.)<sup>1</sup>

(Folytatjuk.)

<sup>1</sup> E tanulmány időközben megjelent a Zeitschr. f. anorg. Chemie 76. kötetének (1912) 39–69. oldalain.



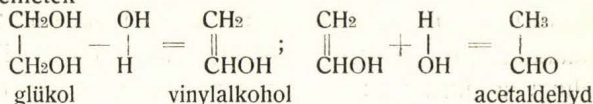
## Az alkoholos erjedés chemiai szempontból.

Irta: Dr. Fodor Andor.

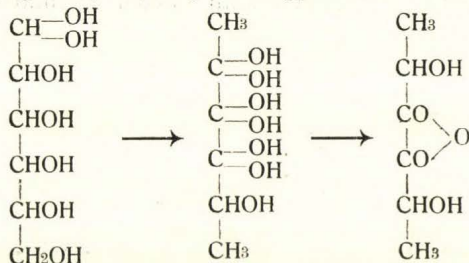
(Vége.)

### IV. Monószok bomlása.

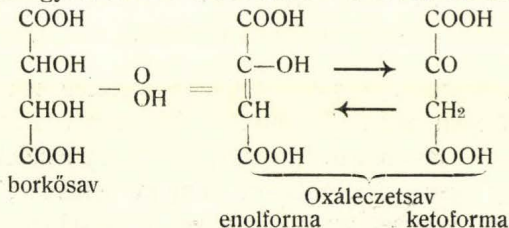
Régóta ismeretes volt, hogy a szőlőcukor bomlása lúgos közegben *tejsavat* eredményez és Baeyer<sup>14</sup> volt az első, a ki 1870-ben ezt a folyamatot a következő módon értelmezte: valamint glükol lúgos közegben a következő egyenletek



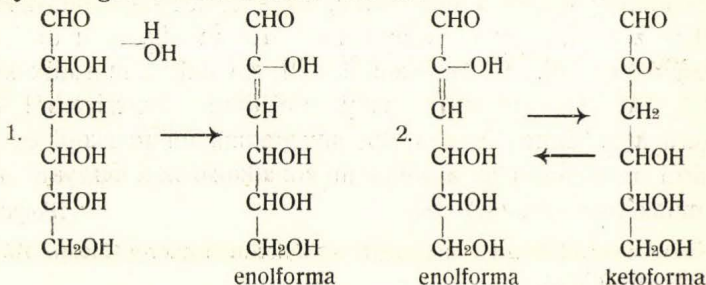
értelmében a víz elemeinek leválása, majd utólag megfordított irányú felvétele által acetaldehyddé változik át: azonképpen a glükóz molekulájában az OH-csoportok hasonló módon a molekula közepe felé mozoghatnak, mely mozgás végleg a tejsav anhydrid-vegyületéhez vezet:



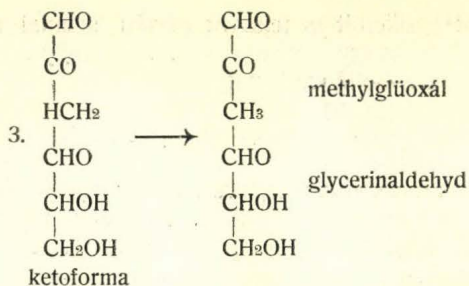
Ez a föltevés azonban meddővé vált, mert a gyakorlat azt mutatta, hogy hasonló körülmények között nem szükséges, hogy minden vízleválás után vízfelvétel következzen. Így Wohl és Oesterlin<sup>15</sup> a következő folyamatra akadtak:



A vízleválást ebben az esetben nem követi vízfelvétel. Wohl ezt a tüneményt a lúgos cukorbontásra vitte át:

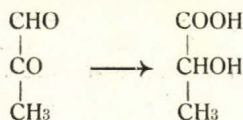




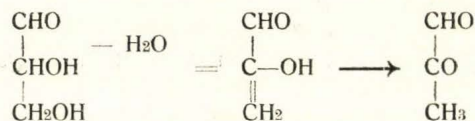


Az 1. folyamatot azzal indokolja W o h l, hogy számos esetben bebizonyosodott az a körülmény, mely szerint a  $\beta$ -oxyaldehidek nagyon könnyen választják ki a víz elemeit. A 2. reakció az enolforma átmenetelét ábrázolja a ketoformába, a 3. pedig ez utóbbi oldalszerű bomlását egy molekula methylglüoxálba és ugyanannyi glyceraldehydba.

Most már a methylglüoxált tekinti W o h l a tejsav előfokának, minthogy N e f szerint könnyen alakul át az utóbbiba:



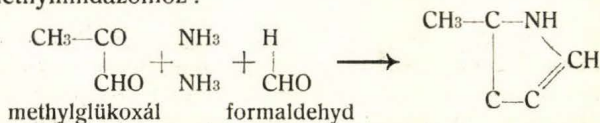
Ügyszintén glyceraldehyd a fenn közölt folyamat ismétlésénél methylglüoxálhoz vezet:



mely vegyület szintén tejsavat létesít.

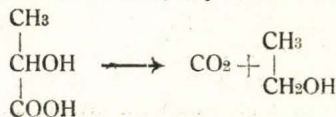
A glyceraldehyd átváltoztatása methylglüoxálba sikerült P i n k u s-nak, igaz ugyan, hogy savanyú közegben.

Végeredményben ez a fölfogás odavezet, hogy a lúgos cukorbontásnál a tejsav első hőfoka methylglükoxal. W i n d a u s és K n o e p,<sup>16</sup> mely kutatók sokat foglalkoztak imidazolvegyületek előállításával, a következő módon jutottak  $\alpha$ -methylimidazolhoz:



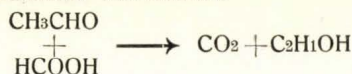
Ha már most az ammoniás glükózoldatot formaldehyddel elegyítik, ugyanezt a bázist találják. Ezzel a kísérlettel fenti elméletnek erős támaszt nyújtottak.

Természetes, hogy ezt a W o h l-W i n d a u s-féle methylglüoxál-tejsav-elméletet a cukor erjedési folyamatánál is alkalmazták. Buchner és Meisenheimer<sup>17</sup> t. i. azt fedezték fel, hogy az erjedésnél tejsav keletkezik és hogy ez a vegyület az erjedő oldatba téve, erjedés következtében onnan eltűnik:





Schade-nak<sup>18</sup> sikerült is tejsavat tisztán kémiai úton, enzim kizárásával acetaldehiddé és hangyasavvá s ezeket ugyanily úton (rhodium segítségével) szénsavvá és alkohollá változtatni:

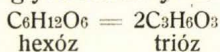


Sohasem sikerült azonban tejsavat, avagy ennek elméletbeli előfokát, methylglüoxált erjesztőgombával erjeszteni. Belátható tehát, hogy ennek a tejsav-elméletnek az erjedési folyamatra nézve nem volt tartós jelentősége s valóban Buchner-ék ezt az elméletet nem régen visszavonták. Ezzel egyidejűleg elesett az a felfogás is, mely szerint az alkoholos erjedés két enzim művelete volt: a *laktacidáz*-é, mely a cukrot tejsavvá alakítja át és a *zimáz*-é, mely utóbbi savat szénsavvá és alkohollá változtatja át.

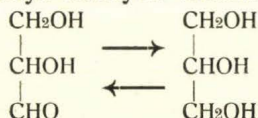
### V. Újabb kísérleti eredmények.

A III. fejezetben azt láttuk, hogy az erjedés folyamata nem abban rejlik, hogy a cukormolekula egyszerűen alkohollá és szénsavvá változik, hanem azt tapasztaltuk, hogy valamely közbeeső terméknek kell léteznie. A IV. fejezetben rámutattam, hogy ez utóbbi nem lehet tejsav, a mint ezt a XIX. század második felében általánosan hitték.

A legközelebb álló lehetőség az volna, hogy a cukor aldolszerű bomlás útján (tudjuk, hogy a cukornemű anyagok aldolkondenzáció révén keletkezhetnek) két molekula gliceraldehiddá változik át:



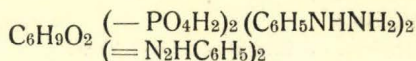
Minthogy gliceraldehyd könnyen változik át dioxyacetonba,



utóbbi szerepelhetne mint közbeeső anyag. A mint már felemlítettem, Euler és Fodor<sup>19</sup> ahoz az eredményhez jutottak, hogy az erjedésnél egy közbeeső anyag keletkezik, mely szénhydrát-származék, tehát redukáló hatása van. Ez az anyag minden valószínűség szerint a *dioxyaceton*, vagy ennek *foszforsav-étere*.

Ivanoff<sup>20</sup> orosz növényélettani kémikus 1905-ben azt fedezte fel, hogy ha az alkoholos erjedésben levő folyadékban foszforsav sója van jelen, akkor a foszforsav reakciója az erjedési folyamat közepette lassanként eltűnik: az anorganikus foszforsav organikus vegyületbe megy át, mely a foszforsav ionreakcióját nem adhatja többé.

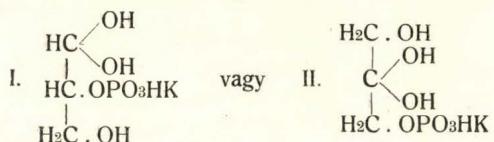
Ezt a fontos felfedezést Harden és Young<sup>21</sup> angol kémikusok jóváhagyták. Míg azonban Ivanoff azt a nézetet tolmácsolta, hogy ez az organikus foszforsav-éter trióz-származék, addig Harden és Young ebben a vegyületben egy hexóz foszforsavéterét ismerték fel. Lebedew<sup>22</sup> orosz kémikus, aki ezt az érdekes vegyületet szintén tanulmányozta, nagyjában Harden és Young felfogásához csatlakozott. Itten azonban felemlítem, hogy Harden és Young, valamint Lebedew ennek az új vegyületnek a szerkezetét nagyon kétséges úton határozták meg. Minthogy magát az étert elkülöníteni nem tudták, oldatából phenylhydrazin segítségével a phenylhydrazin származékát állították elő, melynek képlete legújabb kísérleteik alapján:



Miként látjuk, ez egy glükóz-molekula volna, melybe azonkívül 2 foszforsavmaradék van behelyettesítve s mely 2 maradéknak mindegyike egy-egy phenylhydrazinmolekulával van sószerű kapcsolatban (glükózazon két-szerű phenylhydrazid foszforsavétere).

Ennek a vegyületnek elemzése, mely a szerző saját tapasztalatai szerint valódi átkristályosítás által nem tisztítható, hanem alaktalan tulajdonságai miatt csupán ismételt kicsapás útján menthető meg a szennyezéstől, volt a fenti chemikusok kísérleteiben a szerkezeti kutatás alapja. Hydrolites bontás által magából az éterből hexózt előállítani *nem* sikerült, a mi még kétségesebbé teszi az előbbi képlet valószínűségét.

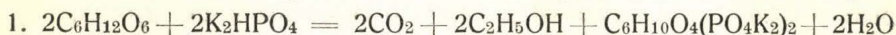
E közlemény szerzőjének sikerült Euler<sup>23</sup> laboratóriumában, a foszforsavéter káliumsóját elkülöníteni és molekulasúlyát meghatározni. Ez utóbbi egyértelműleg az Ivanoff-féle felfogás mellett szól:



Minthogy az éter optikailag hatástalan, a II. képlet, mely mint észlelhető, dioxyceton-nak származéka, a legjobban értelmezi a vegyület magatartását.

Milyen jelentősége van ennek a szintézisnek az alkoholos erjedésnél? Világos, hogy a *foszforsavnak* nevezetes szerepet tulajdoníthatunk. Ez utóbbi tény már régebben ismerete s volt Harden-ék kísérleteiből. Ha t. i. ezek a kutatók az erjesztőgomba sajtolt nedvét dializálták, akkor a dializálás után visszamaradt oldatnak nem volt többé erjesztő ereje; ha ellenben dializált oldattal elegyítették, akkor ismét visszakapta hatását. Harden-ék a dializált oldatban, mely egyszersmind foszforsavtartalmat tüntetett fel, egy segéd-enzimet, az ú. n. *koenzimet* sejtettek.

Harden és Young a következő módon képzel el a foszforsav szerepét:



Ehez a reakcióhoz szerintük az enzim, valamint az enzim működése szükséges.



Ez a második reakció, vagy az éter hidrolites bontása határozza meg az összes erjedés fokát. Szóval Harden-ék úgy képzelik el az erjedést, hogy a glükóz foszforsavval egy másik hexózéterébe változik át, a melyik azután hidrolites bomlás után egy olyan hexózhoz vezet, mely könnyebben alakul át szénsavvá és alkohollá, mint az eredeti, t. i. a glükóz.

Lebedew nézete sokkal bonyolultabb. Ez a kutató t. i. azt találta, hogy a *dioxyceton* foszforsav jelenlétében erjesztőgombával ugyanahoz a (szerinte) hexózfoszforsav-éterhez vezet, mint a glükóz hasonló körülmények mellett. Ez a fölfedezés, mely szerintem éppen az Euler és Fodor molekulasúly-meghatározása révén megállapított trióz-képletet támasztja, a következő értelmezésre indítja Lebedew-t:



1.  $C_6H_{12}O_6 = 2C_3H_6O_3$
2.  $2C_3H_6O_3 + 2RHPO_4 = 2C_3H_5O_2RPO_4 + 2H_2O$
3.  $2C_3H_5O_2RPO_4 = C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2$
4.  $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2 + H_2O = C_3H_5OH + CO_2 + C_3H_5O_2RPO_4 + RHPO_4$
5.  $C_6H_{10}O_4(RPO_4)_2 + 2H_2O = 2C_3H_5OH + 2CO_2 + 2RHPO_4$

Minthogy Lebedew egyszersmindkorra a közbeeső étertermék hexóz-szerkezeti képletéhez ragaszkodik, kénytelen ahoz a valószínűtlen magyarázathoz folyamodni, mely szerint az előbb keletkező triózfoszorsav-éter ismét hexóz-éterre kondenzálódik.

Euler és Ohlsén<sup>24</sup> nem régen megjelent munkája új fordulattal igérkezik az erjedés jelenségét megmagyarázni. Sikerült ugyanis azt az enzimdátot, mely a még eddig ismeretlen szénhidrát szintézisét foszforsav-éterre előidézi, elkülöníteni. A foszforsav-éter keletkezéséhez 2 enzim szükséges.

Az egyik a glükózt abba a szénhidrátba változtatja át, a mely azután a másik enzim segítségével foszforsavval egyesül. Az utóbbi enzimet Euler *erjesztőgomba-foszfátéz* névvel jelöli meg, az első glükáz-nak hívja. A foszfátéz, melynek oldatát úgy állítja elő, hogy 50°-on szárított gombát vízzel von ki, foszforsav és glükóz közös oldatára nem hat, ellenben ha már erjedésbe hozott és a gombáról leszűrt glükózoldatra hagyjuk hatni foszforsav jelenlétében, akkor az utóbbit gyorsan átalakítja organikus vegyületté. Ennek az az egyszerű magyarázata, hogy csakis a már erjedésbe juttatott glükózoldat tartalmazza azt a szénhidrátot, melyet a foszfátéz foszforsavval éterre alakít át. A foszfátéz hatása tisztán a szintézisben áll: az alkohol- és szénsavkeletkezés teljesen elmarad. Ebből viszont az következik, hogy az a harmadik enzimnem, avagy csoport, mely az étert alkohollá és szénsavvá erjeszti el, a gombából vízzel vonható ki.

Végül a foszfátéz dinamikai törvénye is érdekes adatokkal bővíti meg az enzimatani kutatást.

A „szénhidrát” és foszforsav szintézisének reakció-sebessége t. i. a reakció végén nem apad, a mint ezt a tömeghatás törvénye megkívánja, továbbá az enzim hatása nagyban fokozódik, ha oldatát 30—40 fokra hevítik. Euler és Ohlsén egyelőre azzal magyarázzák ezt a sajátságos tünetényt, hogy az enzim okozta hatás folyamán valamelyik ellenanyag (poralizátor) elpusztul s hogy ez a pusztulási jelenség 30 és 40 fok között gyorsul.

Lehetséges, hogy több, a III. fejezetben közölt kísérleti tény ez által magyarázatra talált így:

1. Az Aberson-féle VII. táblázatban feltüntetett reakciósebesség sajátságos növekedése.

2. Az a tapasztalat, hogy a sajtolt nedv segítségével létrehozott erjedési folyamatnál *k* reakciósebességi állandó a sajtolt nedv mennyiségével sokkal gyorsabban növekszik, mint ezt az egyszerű egyenes arány megköveteli, mely jelenség mindeddig már enzimszerű hatásoknál teljesen ismeretlen.

#### Irodalom.

1. Ehrlich, B. 39, 40.
2. Buchner und Meisenheimer, B. 39, 3203 (1906).
3. B. 30, 117, 1110 (1897).
4. Euler, Z. f. physiolog. Chem. (1911).
5. Arrhenius, Immunochemie, Leipzig (1907).
- 6., 7., 8., 9., 10. U. i.
11. Aberson, Rec. Trav. etim. Pays-Bas, 22, 78 (1903).

12. Euler, Z. f. physiolog. Chem., 53 (1905).
13. Euler u. Fodor, Svenska vetensk. Akad. (1911).
14. Baeyer, B. 3, 74. 1870.
15. Wohl u. Oesterlin, B. 34, 1139 (1901).
16. Windaus u. Knoop, B. 38, 1166 (1905).
17. Buchner u. Meisenheimer, B. 37, 417, (1904).
18. Schade, Biochem. Z. 7.
19. Coc. cit.
20. Ivanoff, Trav. de la Soc. des Natur, de St. Petersburg, 34, (1905);  
tov. Z. f. physiolog. Chem., 50, 281 (1907).
21. Harden u. Young, Proc. Roy. Soc., 77 (1906).
22. Lebedew, Biochem. Z. 28 (1910), 36 (1911), B. 44, 2932 (1911).
23. Euler u. Fodor, Biochem. Z., 36, 401 (1911).
24. Euler u. Ohlsén, u. i., 37, 313, (1911.)

## Chemiai technologia.

Rovatvezető: Dr. Jámbor József.

**Finoman eloszlatott kovasav alkalmazhatósága.** Parr S. W., Ernst T. R., Williams W. S. a déli Illinoisban nagy mennyiségben található nagyon finom szemecskéjű kovasavat ipari értékesítés céljából mésszel keverve, több óráig gőzölték és ilyen módon használható, tűzálló téglákat állítottak elő. A legszilárdabb téglákat akkor kapták, ha a calcium-oxid és a kovasav 20:80 arányban volt egymáshoz. A téglák megkeményedését nemcsak a használt vízgőz hőfoka és nyomása, hanem még sok más tényező, mint pl. az azokban maradt nedvesség is módosítja. Magnesiumoxid úgy hat, mint a calciumoxid. 4 rész homok, meg egy-egy rész calciumoxid, meg kovasav sokkal nagyobb keménységű téglákat eredményezett, mintha homok nem volt hozzákeverve. Salakgyapot nem — ellenben az ázbeszt — növeli a téglá szilárdságát; a szilárdság maximumát 12% ázbeszt hozzákeverése idézi elő. Vízüveg, portlandcement, a szilárdság rovására van; már 5% vízüveg jelenlétében az eredeti szilárdságnak csak 66%-a marad meg. A 20:80 arányban kevert anyag vízzel keverve eléggé gyúrható volt edények alakítására. (*Journ. of Ind. and Engin. Chem., 1909, I., 692—94.*)

**Rézbevonatú acél.** Wirt Tassin-nak sikerült vörösszö acélra izzó rézréteget erősíteni, melyet csak leolvasztással lehet eltávolítani. Az ily módon bevont acél hőmérsékletváltozásokkal, nyomással és húzással szemben érzéketlen; könnyen feldolgozható, hengerelhető, esztergályozható; a réznél rugalmasabb húzási szilárdsága is jóval nagyobb aménál és szilárdsága legalább olyan nagy, hanem nagyobb mint az acélé. A rézacél vezetőképessége nagyobb, mint az acélé, de kisebb mint a rézé; légköri hatásokkal szemben éppen olyan ellentálló, mint a réz. Drótok alakjában első sorban elektromos és mechanikai célokra alkalmas.

(*Journ. of Ind. and Engin. Chem., 1909, I., 670—73.*)

**A bor szintelenítésére használatos szénben levő arzén.** Bruno A. Turquand d'Auzay P. G. a bor szintelenítésére használatos szénfajt vizsgált meg és azok közül 6-ban 0.0002—0.022% arzént mutatott ki. Mint-hogy azonban 1 hl. bor szintelenítésére legfeljebb 1 kg. szén szükséges, ennél fogva a szénben lévő arzén nem jöhet számításba és így a szintelenített borokban eddig kimutatott arzén nem származhatik a szintelenítésre használt szénből.

(*Ann. des Falsifications, 1909, 2., 404—5.*)



**Festéket létesítő baktérium.** Trotmann S. R. olyan bőrök vizsgálatánál, a melyek a száradásnál megbarnultak, vagy vöröses-barnától rózsaszínű színeződést mutattak, azt tapasztalta, hogy az enyv és az oldható anyagok mennyisége nagyobb a szokotténál s baktériumok vannak jelen. Tenyésztési kísérletek révén két festéket létesítő organizmust mutatott ki; az egyik nem más, mint a rózsaszínű *torulá*-nak egy válfaja, a mely zselatinon vöröses-barna telepeket fejlesztett; a másik egy *penészgomba* volt, skarlát-vörös myceliummal, mely egészséges bőrre oltva, a fentemlitettel egyező színű foltokat idézett elő. Zselatinon kezdetben szintelen foltokat idéz elő, melyek lassanként megsötétednek, míg végre erősen megvörösödnek. Egy hét múlva a zselatin elfolyósodik. (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1909, 28., 1297—1304.)

**A nyersvasfaj- és megmerevedési hője.** Schmidt W. 500 g. faszénnel előállított svéd nyerssavat grafittegelyben megolvasztott, mi által annak széntartalma kb. 4·3%-ra emelkedett. 1175—1275 C° között 0·3136 cal., 1275—1375 C° között 0·3216 cal. volt az olvasztott vasfajhője jégkalóriaméterrel meghatározva. Az 1 g.-ra vonatkoztatott olvadáshő a fehér nyersvasra 59 cal.-nak adódott ki. (*Metallurgie*, 7., 164—68. Aachen.)

**Ammonia előállítása nitrogénből és hidrogénből.** Különösen olyan országokban nagyon fontos, a melyekben nincs elegendő vízierő, a nitrogént oxigénnel elektromos úton egyesíteni. Haber F. és Le Rossignol R.-nak sikerült az ammóniát elemeiből előállítani olyan eljárás szerint, a melyet iparilag is érdemes felhasználni. A reakció 200 atm. nyomás mellett 500 C°-on osmium, vagy uran katalizátor jelenlétében megy végbe; mint-hogy azonban az nem tökéletes, a keletkezett ammónia megkötése, illetve sűrítése után a gázelegyet szivattyú segítségével ismételtelen ki kell tenni a katalizátor hatásának.

Az eljárás folytatólagos és éppen ezért a gázokat úgy vezetik a reakcióedénybe vissza, hogy a nyomásuk ne változzék.

(*Zeitschr. f. Elektrochem.*, 16., 244—46; *Chem. Zeitung*, 34., 345—46.)

**A robbantózselatin önbomlása.** Henderson J. B., Call Mc. I. észlelte egy alkalommal, hogy nagy, robbantó zselatin-szállítmány minden ismert ok nélkül lassú bomlásnak indult. A robbantózselatin teljesen normális összetételű volt és előállításánál is a szokott gondossággal jártak el. A zselatin felfúvódásával szétfeszítette a pakkolást, sötét, kátrányszerű anyaggá változott, savanyú gőzöket és nitrózus gázokat fejlesztett. (*Journ. Soc. Chem.*, 29., 242—43.)

**Fémsulfidok különválasztása.** Horwood E. J. A feldolgozandó ólom- és zinksulfidkeverék részben ólomérczczé, részben pedig zinkérczczé változtatható, ha alacsony hőmérsékleten pörköljük. Ekkor az ólomsulfid nagyrésze sulfáttá alakul át, mikor is forró olajban többé nem marad lebegve. A pörkölés a zinksulfidra különösebben nem hat és így ülepítéssel a két sulfid különválasztható. Ha az érczek piritet is tartalmaznak, akkor azokat finomra őrlve pörköljük; így az ólom és a vasérczek oxidálódnak, míg a zinkérczek gyakorlatilag változatlanul maradnak; utóbbiak az ülepítésnél tiszta minőségben lebegve maradnak, míg az ólom- és a vasvegyületek leülepednek; ezeket úgy a mint vannak, rögtön fel lehet dolgozni ólomra. Ezzel az eljárással az összes zink 85%-át, míg az összes ólom 70%-át lehet megnyerni. Ha a pörkölt érczeket CuSO<sub>4</sub>-tal, vagy valamely más Cu-sóval NaCl hozzáadásával, vagy a nélkül pállítjuk, akkor az ezüst is elveszíti lebegő sajátságát és az ólommal az üledékben marad. (*Österr. Zeitschr. f. Berg. u. H.*, 58., 121—22.)








- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A pétervári hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és mivélése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Oceánografia. 1 arc képpel és 344 rajzzal 14—10 kor.
- Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színek táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Szádeczky,** A zempléni szigethegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIII. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle büntügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wichelhaus,** Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.
- Wodetzky,** Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktiv viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennyolczadik évfolyamának 3. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészi kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. ÁPRILIS

XVIII. ÉVFOLYAM. 4. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
A lithium-aluminiumsilikátok thermoanalizise. Irta: <i>Dr. Balló Rezső</i> ...	49
Adalékok a tokaji aszúborok illanósavtartalmához. Irta: <i>Dr. Szilágyi Gyula</i> ...	55
Elektrolitikus vasfinomítási eljárások. Irta: <i>Czakó Miklós</i> ...	58
Vízisztítás permutittal. Irta: <i>Brandenburg Róbert</i> ...	63

### CHEMIA HALADÁSA.

#### CHEMIAI TECHNOLOGIA.

Rovatvezető: *Dr. Jámber József.*

Ibolyántúli sugarak hatása az erjedésben lévő borra. — Néhány mesterséges festőanyag diffúzióképessége. — Az ibolyántúli sugarak hatása a bor eczetsavas erjedésére ...	64
---	----

#### MELLÉKLET :

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> ...	193—208
---	---------

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjedősséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik min-  
den hónap 15-kén  
legalább is 1 nagy  
nyolczadrét ivnyi  
tartalommal és  
1 ivnyi mellék-  
lettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a  
társulat tagjai és  
a Term. Közlöny  
előfizetői 6 K.-ért  
kapják; nem ta-  
gok részére elő-  
fizetési ára 10 K.

XVIII. KÖTET.

1912. ÁPRILIS.

4. FÜZET.

## A lithium-aluminumsilikátok thermoanalizise.

Irta: *Dr. Balló Rezső.*

(Vége.)

A kristályok külső megjelenése is megfelelően változik, a mennyi-  
ben a jól hasadó, nagy elegykristályokkal szemben áll a tömör és vilá-  
gosabb árnyalatú  $2\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{SiO}_3$  és még az ennél is keményebb,  
úgyszólván egyáltalán nem hasadó,  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -ban dúsabb keverékek.  
(A keménység 6—7-ig terjed).

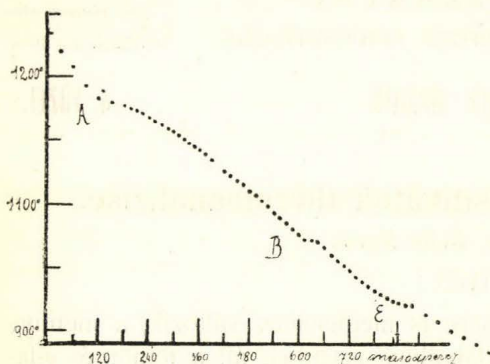
A lithiumsilikát-ásványoknak sajátos rózszsine a lithiumban  
dús készítményeimnél szintén mutatkozik, de nem egyenletesen, hanem  
a tégely falánál és a védőcsőnél erősebben, majdnem lilászörös árnya-  
latban, a mely befelé mindinkább világosodik. E jelenséget kétféleképpen  
értelmezhetjük; vagy úgy, hogy a színeződést a tégely falából diffundált  
anyag okozza, melynek koncentrációja a tégely falától való távolság  
arányában csökken és ezzel az általa okozott színeződés is; vagy pedig  
úgy, hogy a tégely fala lévén a hűlési felület, a hűlés és kristályosodás  
gyorsabb (az esetleges túlhűlés is nagyobb), mint a tömeg belsejében,  
minélfogva a színeződés a hűlés gyorsaságának lenne függvénye. Az  
első értelmezés elesik, ha elgondoljuk, hogy az olvadék, a hűlés idejé-  
nek néhány perczével szemben sokszorta több ideig állott magasabb  
hőmérsékleten, diffúzióra alkalmasabb állapotban érintkezett a tégelylyel  
és ismételten megkeverve, úgy, hogy a tégely falából felvett anyagnak  
és így a színnek kis árnyalás híján egyenletesen kellene az egész tömeg-  
ben elosztva lennie. Marad tehát a második értelmezés, mely szerint  
*a vöröses szín a gyors hűlés eredménye.* A hűlésnek azonban nem sza-  
bad oly gyorsnak lennie, hogy mikrokristályosan merevedjék meg, mert  
akkor zsíros fénye és sajátos habosfehéres színe lesz. Ha 10  
mol. %  $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ -ot tartalmazó olvadékot víz alatt hűtöttem, fluoreszen-  
cziát észleltem.

$\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ -rendszer.

Az orthosilikátokra vonatkozó kísérleteket platina-, illetve szén-  
edényekben végeztem, mert a *Marquart*-féle anyagból készült tégelye-



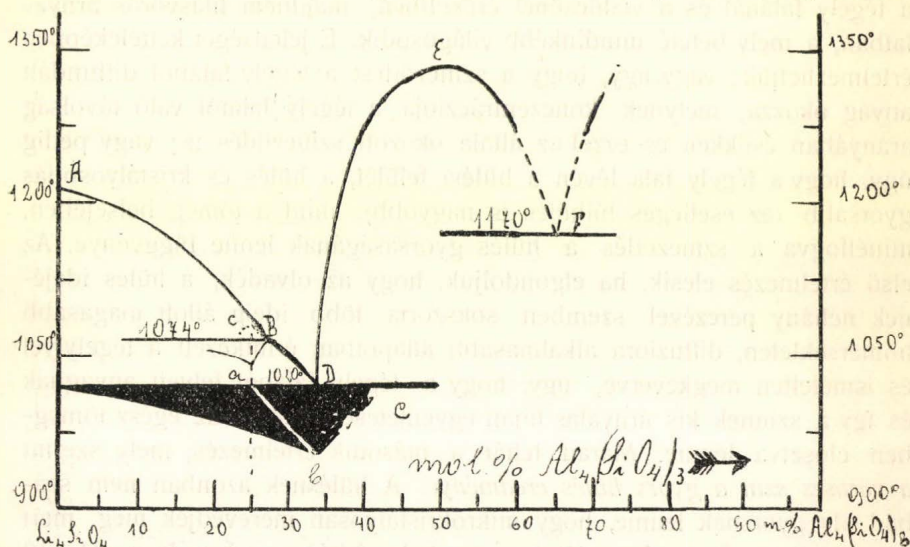
ket feltárják és az olvadék kifolyik. Még a bázisos magnézittégely sem használható, mert az olvadék átszívódik rajta. A lithiumban dús orthosilikátok emez erős reakcióképessége két elektromos kemenczét tett



5. rajz.

tönkre, mert még oly elővigyázat mellett is, hogy az anyagot tartalmazó magnézittégelyt, fenekeén platinhüvelylyel burkolt, nagyobb Marquart-féle tégelybe helyeztem és a két tégely közti teret grafitporral töltöttem ki, az olvadék mégis átszívódott, a külső tégelyt feloldta, a fűtőcsőbe ömlött és azt feltárva, használhatatlanná tette. Ezért az alacsonyabb olvadáspontú elegyeket platina-tégelyben, a nehezebben olva-

dókat a Ruhstratt-féle kemencze széneprouvettáiban állítottam elő. A platinatégelyben 25—25 g., a szénedényben 40 g. anyaggal dolgoztam. A lithiumban dús olvadékok hígfolyósak, bár nem oly mértékben, mint a



6. rajz.

metasilikátok. A lithiumban dús olvadékokra vonatkozó adatok talán 2—3%-kal eltérnek a tényleges adatoktól, mert a thermoelem védőcsövét, bár kátrányos grafittal bedörzsöltem, megtámadta és így körülbelül 1% calcium juthatott az olvadékba.



A 10 és 20 mol. %  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ -t tartalmazó elegyek kristályosodása közben a hőmérsékletnek egyenletes csökkenése az eutektikus hőmérséklet ( $1020^\circ$ ) előtt  $1072^\circ$ , illetve  $1074^\circ$ -on 40, illetve 15 másodpercig megszűnt, mit az 5. rajzban feltüntetett hűlésgörbén is jól látható. A hőmérséklet csökkenésének megszűnése arra mutat, hogy azon a hőmérsékleten ( $1074^\circ$ ) hőtermelő reakció folyik le. Az egyensúlyi görbe (6. rajz) is e hőmérsékleten törést mutat, a mi újabb szilárd fázis keletkezését jelzi, úgy hogy az  $1074^\circ$ -on lefolyó hőtermelő reakció nem más, mint a magasabb hőmérsékleten leválott kristályok átalakulása az újabb szilárd fázissá. T a m m a n tanulmányaiból tudjuk, hogy az ily thermikus viselkedés az egyensúlyi görbe *rejtett* maximumára utal. Ily esetekben a kettőssónak megfelelő maximum el van fedve. Az én esetemben a rejtett maximum (6. rajzban pontozással jelölve) 25 mol. %  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalomra esik (C pont), úgy hogy a második fázisként  $3\text{Li}_4(\text{SiO}_4)_3$ .  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  összetételű kettősső szerepel.

Az e rendszerre vonatkozó adatokat a III. táblázatban foglaltam össze.

III. táblázat.

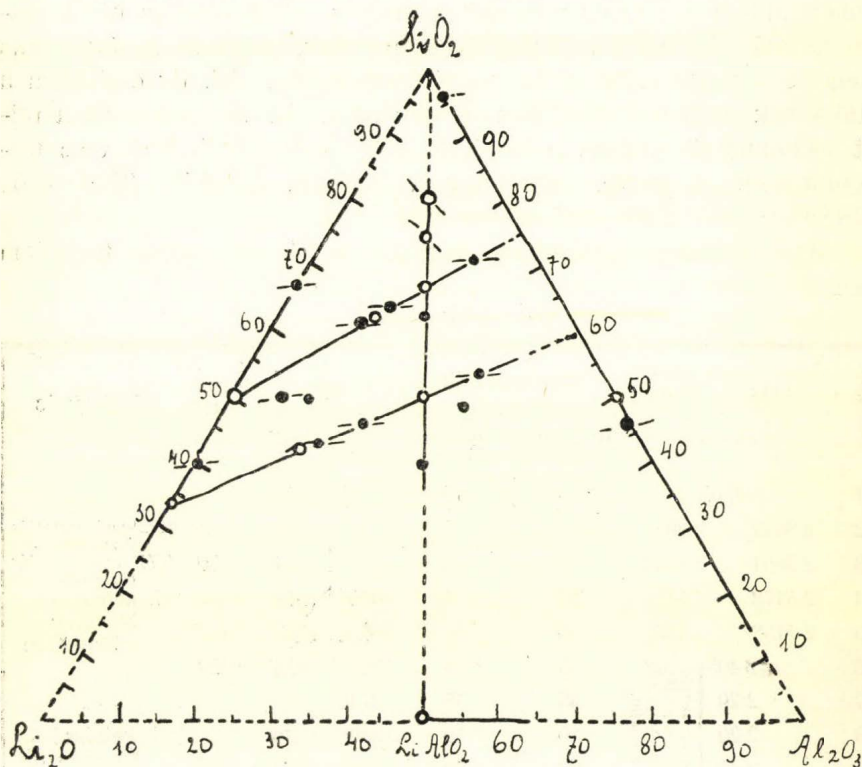
Sorszám	Az első leválás	Az eutektikum	Mol. százalék		A kristályosodás		Az eutektikus fagyás hőmérséklete	Megjegyzés
	fajsúly		$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$	$\text{Li}_4(\text{SiO}_4)_3$	kezdődik	végződik		
1	2:2800		—	100	$1215^\circ$	$1215^\circ$	—	
2	2:3627	2:3978	10	90	$1183^\circ$	$1023^\circ$	$1023^\circ$	1072°-on hőtermelés észlelhető
3	2:3651	2:4042	20	80	$1145^\circ$	$1014^\circ$	$1014^\circ$	1074°-on hőtermelés észlelhető
4	<b>2:5172</b>	<b>2:5110</b>	<b>25</b>	<b>75</b>	<b>1080°</b>	<b>1018°</b>	<b>1018°</b>	I. kettősső
5	2:5158	2:4961	30	70	$1050^\circ$	$1022^\circ$	$1022^\circ$	$3\text{Li}_4\text{SiO}_4$ . . $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$
6	2:405	Az anyag nagyon likaesős, és nem lehet pontos adatot találni.	35	65	$1120^\circ$	$1023^\circ$	$1023^\circ$	
7	2:20		45	55	$1314^\circ$	?	?	
8	2:20		<b>50</b>	<b>50</b>	<b>1330°</b>	<b>1330°</b>	—	II. kettősső
9	2:426		60	40	$1265^\circ$	$1170^\circ$	—	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ .
10	2:474		70	30	$1285^\circ$	—	—	. $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$

A táblázatban foglalt adatok és azok alapján szerkesztett 6. rajz segítségével e rendszerre vonatkozólag következőket állapítjuk meg: 0—27 mol. %  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalmú olvadékokból  $\text{Li}_4(\text{SiO}_4)_3$  kristályok válnak ki; a  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  addig válik ki, míg az  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ -ban mind dúsabbá váló olvadék fagyás hőmérséklete el nem éri az  $1074^\circ$ -ot, mely hőmérsékleten, ha nem is az elméleti összes mennyiség, de az olvadékkal közvetlen érintkezésben levő kristályok hőtermeléssel alakulnak át kettőssővé; azontúl az eutektikumig már az válnék le. 50 mol. %  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalomnál megint kettősső keletkezését bizonyító maximum észlelhető



1330<sup>o</sup>-on. A két kettősső között az eutektikum 1020<sup>o</sup>-ra körülbelül 33—34 mol.<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalommal esik. A  $\text{Li}_4(\text{SiO}_4) \cdot \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  összetételű kettősső másik eutektikuma 1170<sup>o</sup>-ra körülbelül 64 mol.<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalomra esik. 70 mol.<sup>o</sup>/<sub>o</sub> nagyobb  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  tartalmú olvadékokkal nagy szívósságuk miatt<sup>1</sup> nem dolgozhattam már a kellő szabotossággal.

E következtetéseket megerősíti a szilárd fázisok fizikai vizsgálatának eredménye. A fajsúlyokból láthatjuk, hogy egészen 25 mol.<sup>o</sup>/<sub>o</sub>



7. rajz.

$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ -t tartalmazó olvadékokból elsődlegesen levált kristályok fajsúlya, közel állván a tiszta  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  (2:3000) fajsúlyához, kisebbek mint az eutektikum, azontúl pedig egyszerre az elsődlegesen leváló kettőssőnek van nagyobb fajsúlya. Hasonló eredményre vezet a mikroszkópi vizsgálat is, mint a mellékelt fényképeken is látható. A kristályos tömegek külső habitusa is már elárulta különbözőségüket.

<sup>1</sup> A 80 mol.<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{Al}_4\text{SiO}_4$  tartalmú olvadék oly szívós, hogy 1550<sup>o</sup> körül a thermoelemet benne elhelyezni nem lehetett, mert nagy nyomás alatt sem hatolt be a kicélezett védőcső, hanem inkább elgörbült.



A lithiumsilikátok erős kristályodási tehetsége úgy a meta- mint orthosilikátoknál érvényesül, mert üvegesen, rendes körülmények között még az aluminiumban dús olvadékok sem meredtek meg. Ha azonban a csiszolatokat összehasonlítjuk, akkor a metasilikát-kristályok nagysága és az orthosilikát-kristályok sokasága ötlük szemünkbe. Ez érdekes jelenség, mert a *kristályosodási tehetség* két tényezőnek, a *kristályosodási hajlamnak* és a *sebességnek* eredője. A kristályosodási hajlamot az 1 g.-nyi tömegben jelentkezett kristályosodási központok száma, a sebességet pedig a kristályoknak a szimmetria-központtól számított, másodpercenként milliméterekben kifejezett növekedése méri. E tényezőket természetesen módosítja a túlhűlés foka és az olvadék szívóssága.<sup>1</sup> A metasilikátokat úgy látszik a nagy kristályosodási sebesség jellemzi, az orthosilikátok nagy kristályosodási hajlamával szemben. Ez érdekes jelenségre felhívtam Kittl E. dr. figyelmét, a ki silikátok kristályosodási tulajdonságait tanulmányozza, hogy talán ezúton sikerül a kristályosodási hajlam és sebesség valamint a kémiai összetétel között erős hitem szerint meglévő, bár sokak által tagadott összefüggést megközelíteni. Kittl dr. jelenleg ez irányban végez beható tanulmányokat.

#### $\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ -rendszer.

E rendszer tanulmányozásánál a legnagyobb nehézségekkel találkoztam. A lithiumoxidban dús olvadékok a  $\text{Li}_2\text{O} + \text{SiO}_2$  rendszernél kifejtett okok miatt nem állíthattam elő; az aluminiiumoxidban dús olvadékokkal pedig rendkívül magas képződési és olvadási hőmérsékletük miatt nem érhettem el kellő szabotosságú eredményeket. A  $\text{Li}_2\text{AlO}_2$  összetételnek megfelelő keveréket a Ruhstratt-féle kemence legnagyobb megterhelésével 1200 ampère erősségű és 40—50 volt feszültségű árammal tudtam úgy a hogy megolvasztani és az alumínátot kis mennyiségben előállítani. A pyrometer 1900—2000° hőmérsékletet mutatott. 12·5 mol. %-kal több  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -t tartalmazó keverék könnyebben olvadt, miből következik, hogy a rendszerben  $\text{LiAlO}_2$  összetételnél valószínűleg maximum van és így a  $\text{LiAlO}_2$  mint vegyület létezik. Ezt megerősíti különben a mikroszkópi vizsgálat, a mennyiben az olvadékból leváltott kristályos tömeg egynemű, az aluminiiumoxidban dúsabb tömegben még erősen kettősen törő hatszöges táblácskák és metszeteik láthatók, a mi korund kiválását sejteti. A rendszer részletesebb kidolgozásától, tekintve hogy szabatos eredményeket úgy sem érhettem volna el, ennél többet pedig nem igen állapíthattam meg, elállottam.

<sup>1</sup> Ez az oka, hogy a nagy szívósságú magmágból az ásványok túalakú piramisokban és prizmákban válnak ki, mert így legkisebb az ellenállás, a mit a rendeződő molekuláknak le kell győzniök.



## IV. táblázat.

Sorszám	Az olvadék tartalmaz mol. százalék			A kristályo- sodás		Az eutek- tikus fagyás hőmérsék- lete	Megjegyzés
	$Li_2O$ -t	$Al_2O_3$ -t	$SiO_2$ -t	kezdő- dik	végző- dik		
1	68.7	—	31.3	1200 <sup>o</sup>	?	?	
2	66.66	—	33.33	1217 <sup>o</sup>	1217 <sup>o</sup>	—	$Li_4SiO_4$ (maximum)
3	64.5	—	35.5	1180 <sup>o</sup>	995 <sup>o</sup>	995 <sup>o</sup>	
4	62.1	—	37.9	1070 <sup>o</sup>	1000 <sup>o</sup>	1000 <sup>o</sup>	
5	59.8	—	40.2	998 <sup>o</sup>	998 <sup>o</sup>	998 <sup>o</sup>	Eutektikum
6	57.3	—	42.7	1058 <sup>o</sup>	1028 <sup>o</sup>	1028 <sup>o</sup> (?)	
7	52.0	—	48.0	1170 <sup>o</sup>	1035 <sup>o</sup>	1035 <sup>o</sup> (?)	
8	50.0	—	50.0	1180 <sup>o</sup>	1180 <sup>o</sup>	—	$Li_2SiO_3$ (maximum)
9	46.3	—	53.7	1152 <sup>o</sup>	950 <sup>o</sup>	950 <sup>o</sup>	
10	40.2	—	59.8	1080 <sup>o</sup>	950 <sup>o</sup>	950 <sup>o</sup>	
11	36.3	—	63.7	1045 <sup>o</sup>	955 <sup>o</sup>	955 <sup>o</sup>	
12	33.5	—	66.5	955 <sup>o</sup>	955 <sup>o</sup>	955 <sup>o</sup>	Eutektikum
13	32.1	—	67.9	960 <sup>o</sup>	945 <sup>o</sup>	945 <sup>o</sup>	
14	30.7	—	69.3	(975 <sup>o</sup> )	930 <sup>o</sup>	930 <sup>o</sup>	
15	27.7	—	72.3	1000 <sup>o</sup>	920 <sup>o</sup>	920 <sup>o</sup>	
16	26.6	—	73.4	1040 <sup>o</sup>	945 <sup>o</sup>	945 <sup>o</sup>	
17	21.4	—	78.6	?	948 <sup>o</sup>	948 <sup>o</sup>	
18	16.9	—	83.1	?	940 <sup>o</sup>	940 <sup>o</sup>	
19	—	—	100.00	1600 <sup>o</sup>	1600 <sup>o</sup>	—	
20	40.91	4.54	54.55	1105 <sup>o</sup>	1035 <sup>o</sup>	—	Metasilikátok.
21	33.33	8.33	58.34	1025 <sup>o</sup>	970 <sup>o</sup>	—	
22	26.93	11.53	61.54	960 <sup>o</sup>	940 <sup>o</sup>	—	
23	—	—	—	—	—	—	
24	25.00	12.50	62.50	965 <sup>o</sup>	965 <sup>o</sup>	—	Kettősső = $2Li_2SiO_3$ .
25	24.08	12.96	62.96	930 <sup>o</sup>	915 <sup>o</sup>	915 <sup>o</sup>	$Al_2(SiO_3)_3$
26	22.90	13.55	63.55	1070 <sup>o</sup>	920 <sup>o</sup>	920 <sup>o</sup>	
27	21.43	14.285	64.285	1250 <sup>o</sup>	?	?	
28	16.66	16.66	66.66	1275 <sup>o</sup>	1275 <sup>o</sup>	—	Kettősső = $Li_2SiO_3$ .
29	13.30	18.35	68.35	1255 <sup>o</sup>	1200 <sup>o</sup>	1200 <sup>o</sup>	$Al_2(SiO_3)_3$
30	10.60	19.70	69.70	1240 <sup>o</sup>	1210 <sup>o</sup>	1210 <sup>o</sup>	
31	56.25	6.25	37.50	1183 <sup>o</sup>	1023 <sup>o</sup>	1023 <sup>o</sup>	Orthosilikátok.
32	47.06	11.76	41.18	1145 <sup>o</sup>	1014 <sup>o</sup>	1014 <sup>o</sup>	
33	42.857	14.286	42.857	1080 <sup>o</sup>	1018 <sup>o</sup>	1018 <sup>o</sup>	Kettősső = $3Li_4SiO_4$ .
34	38.90	16.66	44.44	1050 <sup>o</sup>	1022 <sup>o</sup>	1022 <sup>o</sup>	$Al_4(SiO_4)_3$
35	35.15	18.92	45.93	1120 <sup>o</sup>	1023 <sup>o</sup>	1023 <sup>o</sup>	
36	28.20	23.08	48.72	1314 <sup>o</sup>	?	?	
37	25.00	25.00	50.00	1330 <sup>o</sup>	1330 <sup>o</sup>	—	Kettősső = $Li_4SiO_4$ .
38	19.05	28.57	52.38	1265 <sup>o</sup>	1170 <sup>o</sup>	1170 <sup>o</sup>	$Al_4(SiO_4)_3$
39	13.635	31.82	54.545	1285 <sup>o</sup>	—	—	
40	41.14	9.57	49.29	1080 <sup>o</sup>	845 <sup>o</sup>	845 <sup>o</sup>	Egyéb keverékek a meta- és az orthosilikátok között.
41	37.66	6.15	56.79	1075 <sup>o</sup>	890 <sup>o</sup>	890 <sup>o</sup>	
42	21.36	32.02	46.62	1340 <sup>o</sup>	1270 <sup>o</sup>	1270 <sup>o</sup>	
43	10	80	80	1200 <sup>o</sup>	—	—	$SiO_2$ + $LiAlO_2$ sor.
44	12.5	12.5	75	1180 <sup>o</sup>	—	—	
45	18.5	18.5	63	1255 <sup>o</sup>	?	—	A sorba tartozik a 28. és a 37. kísérlet.
46	30	30	40	1285 <sup>o</sup>	?	?	
47	50	50	—	(2000 <sup>o</sup> )	—	—	
48	37.5	62.5	—	(1800 <sup>o</sup> ?)	—	—	
49	—	3.39	96.61	—	1550 <sup>o</sup>	1550 <sup>o</sup>	$LiAlO_2$ + $Al_2O_3$
50	—	50.00	50.00	1817 <sup>o</sup>	—	—	$AlSiO_5$ (Sillimannit)



*LiAlO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>-rendszer.*

E rendszer adatait a hármasszisztéma ezen metszetére mértem fel. Ezek az adatok megerősítik  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$  és  $\text{Li}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$  összetételű kettőssók létezését, a mennyiben ezen egyensúlyi görbén is egy-egy maximumra esnek, ezenkívül  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  és  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  vegyületek létezését is megállapítják.

Az összes adatokat áttekinthetően a 4. táblázatban csoportosítottam és ezek alapján szerkesztettem a 7. rajzot, a mely a hármasszisztéma egyensúlyi tér idomának vetülete. Az egyes kettősszisztemák vetületének megfelelő egyeneseken (a  $\text{LiAlO}_2 + \text{SiO}_2$  kivételével) nem mértem fel az összes adatokat, mert nagy számuk miatt zavartak volna, hanem csak az eutektikumokat (—●—) és a maximumokat (○). A kettősszisztemákban kívül eső adatokat egyszerű ponttal jelöltem (●). A hármasszisztémához nem kívánok részletesebb fejtegetéseket fűzni, hanem csak azt jegyzem meg, hogy lithiumaluminiumsilikát-ásványok a  $\text{LiAlO}_2 + \text{SiO}_2$  rendszerben mutatkozó kettőssók összetételére vallanak.

( $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  = *Petalit*,  $\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_4$  = *Spodumen*,  $\text{Li}_4\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_4$  = *Eukryptit*).

Arra azonban, hogy e kettőssók mily viszonyban állanak a természetben található ásványokkal, e dolgozatban nem terjeszkedhettem ki, mert a fölfedezett bonyolult és érdekes heteromorf átalakulások külön ásvány-chemiai tanulmány megírását teszik szükségessé.

\* \* \*

Kísérleteimet a bécsi tudomány-egyetem ásvány-chemiai intézetében végeztem. Nem mulaszthatom el, hogy az intézet igazgató-tanárának Doelter Cornelio úrnak szeretetteljes támogatásáért és tanácsaiért, valamint Dittler Emil dr. magántanár úrnak szíves segédkezéseért ez alkalommal is ki ne fejezzem hálás köszönetemet.

## Adalékok a tokaji aszúborok illanósavtartalmához.<sup>1</sup>

Irta: Dr. Szilágyi Gyula.

A borok illanósavtartalmának megítélésére irányadók volnának a „Freie Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie“ 1897. évi ülésén elfogadott szabályok, melyek leginkább a németországi borokra vonatkoznak. E megállapodások normális viszonyok között a mi borainkra is állanak és pedig vizsgálataim szerint a 2—3% vonadékon aluli újborokban az illanósav mennyisége fehérboroknál ritkán több mint 0.09%.

<sup>1</sup> Előadta a Kir. Magy. Természettudományi Társulat chemia-ásványtani szakosztályának 1911. évi március hó 28-iki ülésén.



Vörösborokban ellenben gyakrabban előfordul  $0.15\%$ , sőt még ennél is több illanósav. Ha e mennyiségen felül van az illanósav, akkor többnyire az eczetesedést izlelés által is megállapíthatjuk. Vonadéban és alkoholban szegény bor gyakran  $0.1\%$ -nál kevesebb illanósavtartalommal is élvezhetetlen.

Az eddigi megítélési mód a közönséges boroknál helyesnek bizonyult, mert egyszerű izleléssel is megállapítjuk a bor eczetes voltát, függetlenül az illanósav mennyiségének meghatározásától.

Gyakori eset és az irodalomban kiváló szerzőktől találunk adatokat arra nézve, hogy tetemesebb mennyiségű illanósav jelenlétében az eczetesedést izleléssel nem tudjuk megállapítani. Így főlemlítem különösen dr. Neufeld C. A. vizsgálatait („Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel“ 1901., 289. és 337. l.) a hercegovinai borokról, nyolczvannyolczféle mintát vizsgált meg, melyek közül csak három mintában talált  $0.1$  g.-nál kevesebb illanósavat  $100\text{ cm}^3$ -ben, 7 esetben  $0.1$  g.-ot. Sok borban  $0.16$  g.-nál többet, 5 esetben  $0.2$ , sőt még ennél is többet a nélkül, hogy a bor eczetes ízű lett volna. Sőt egy mintában, melyben  $0.25$  g. illanósav volt, az eczetesedést megállapítani egyáltalában nem tudta. E borban  $9.6$  g. alkohol és  $3.38$  g. vonadék volt.

Fresenius W. 1894-ben rámutatott arra, hogy a délvidéki borok illanósavtartalma gyakran igen nagy, a nélkül, hogy izlelés által a bort romlottnak lehetne tekinteni.

Nessler véleménye szerint a bort eczetesnek csak akkor lehet mondani, ha az eczetes ízt izleléssel határozottan megállapíthatjuk. Az eczetesedés nem ritkán érezhető  $0.1\%$  mellett is, de gyakran, ha az illanósav  $0.2\%$ , még kiérezni sem lehet.

Windisch K. valószínűnek tartja, habár még kísérletekkel igazolva nincsen, hogy a megítélésnél nemcsak az illanósavak mennyiségének, hanem azok minőségének is szerepe van. Izleléssel nagyobb illanósav-mennyiség is fölismerhetetlen más szerzők szerint is. Így a délolasz borokban Paris egész  $0.28\%$ -ot mutatott ki a nélkül, hogy a borban izlelés által érezhető lett volna.

Alkoholban és czukorban dús borok illanósavtartalma még nagyobb. Így Preysz a hatvanas években közölt tokaji bor vizsgálatai között találjuk, hogy  $0.6\%$  összes sav mellett  $0.328\%$  illanósavat mutatott ki a nélkül, hogy hozzá bármely megjegyzést fűzne.

Különösen fel kell említenem Schmidt C. vizsgálatait, a ki a nassaui herczeg kabinetpinczéjének borait vizsgálta meg. Vizsgálatai szerint egyes kabinetborok illanósavtartalma rendellenesen nagy. Az összes savtartalom egész  $4\%$ -ra emelkedik a nélkül, hogy izleléssel az eczetesedésnek legcsekélyebb nyoma is észlelhető volna. Szerinte a kabinetborok illanósavtartalma legnagyobb része nem szabad savak, ha-



nem szerves vegyületek alakjában vannak jelen, melyek az illanósavmeghatározás alkalmával (tudniillik vízgőzzel való desztilláláskor) elbomlanak. Az illanósavaknak mennyisége közönséges borokban túlnyomórészt eczetsav. E mellett kisebb mennyiségű vajsavat és magasabb zsírsavakat (capron-sav, caprylsav stb.) ezenkívül csekély mennyiségű hangyasavat, beteg borokban propionsavat és valeriansavat is kimutattak.

Az utóbbi időben a Németországba szállított tokaji borok vizsgálataival foglalkoztam és tüzetesebb vizsgálat tárgyává tettem a tokaji borokat illanósavtartalmukra nézve. Eddig a magyar borok vizsgálatakor, ha az izelési próba határozottan az eczetededés jeleit nem mutatta ki, egyáltalában meg se vizsgáltuk az illanósavtartalmat, a mit, ha rájuk nézve támpontunk nincs, nem is szükséges végezni.

A tokaji borokkal végzett vizsgálati adataimat összes sav- és illanósavtartalmukra következő táblázatban ismertetem:

Jelzése	Összes sav mint borkősav	Illanósav mint eczetsav
1904. évi 4 putt. tokaji aszú . . . . .	1·087	0·24
1906. évi 4 putt. tokaji aszú . . . . .	0·712	0·15
1906. évi tolcsvai aszú . . . . .	0·862	0·09
1902. évi 4 putt. tokaji aszú . . . . .	0·862	0·28
1906. évi 5 putt. tokaji aszú . . . . .	0·875	0·32
1906. évi tolcsvai aszú . . . . .	0·862	0·18
1906. évi tolcsvai aszú . . . . .	0·75	0·15
1906. évi tolcsvai aszú . . . . .	0·75	0·12
1906. évi tolcsvai aszú . . . . .	0·75	0·15
1906. évi liszkai aszú . . . . .	0·787	0·21
1906. évi mádi aszú . . . . .	0·75	0·15
1901. évi tokaji aszú . . . . .	0·964	0·34
1904. évi 4 putt. tokaji aszú . . . . .	0·758	0·28
1906. évi tokaji aszú . . . . .	0·75	0·06
1906. évi tokaji aszú . . . . .	0·825	0·165

Ezt szükségesnek tartom közölni azért, mert egy esetben egyik vidéki állami vegyikísérleti állomás 0·31% illanósavat talált a különben rendkívül kedvező és egyébként is kitűnő 4 puttonos tokaji ó-aszúborban és ezt nagy eczetsavtartalom miatt kifogásolta, a nélkül, hogy a vizsgált bort izelés által eczetesnek lehetett volna minősíteni.

Ezt a gyakorlatban felmerült esetet felhasználom arra, hogy e tárgyra nézve mai tapasztalatainkat ismertessem és felhívjam az érdekelteket arra, hogy egyöntetű ítékezésre törekedjünk, hogy a tokaji borok megítélése tévesen ne történjék, a mi nagy kárt okozhat, a nélkül, hogy borértékesítésünk ügyének használhatnánk.



<sup>1</sup> Részlet a Kir. József-műegyetemen az állami pályadíjalapból jutalmazott monografiából.



áramsűrűséggel kell dolgozni. Ez utóbbi mód a gyorsabb, tehát a jobb módszer.

f) Minden technikai vasból elektrolitikus úton előállított elektrolitvas legalább néhány tízezredrész *szenet tartalmaz*, mely valószínűleg az anódvas széntartalmából keletkező valamely kolloidális vegyület alakjában jut az elektrolitvasba. Akár ez a vegyület tartalmaz oxigént, akár a vason elkerülhetetlen kis mennyiségű rozsdából ered, az elektrolitvasnak vákuumban való kiizzításakor eltávozó gázok hidrogénen kívül mindig tartalmaznak oxigéntartalmú vegyületeket: vizgőzt, szénoxidot, szénsvavat, melyeknek mennyiségi viszonyát a vízgáz-egyensúly szabja meg.

Az említett kiscalvanosztigai, titerbeállítási, továbbá fizikai vizsgálatok céljára szolgáló eljárások legnagyobb részében közös, hogy  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  vagy a megfelelő  $(\text{NH}_4)$  ferrosót használják elektrolitul a vezetőképesség növelésére, esetleg  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  vagy megfelelő nátriumsókat elegyítenek hozzá. Oldható (vas) anóddal dolgoznak; az alkalmazható áramsűrűség nagyon kicsiny, úgy hogy nagyon lassú módszerek. A legtöbb galvanosztégiai és galvanoplasztikai kézikönyvben található erre vonatkozó előírások. Ide tartoznak A. Müller felsorolásából idézve Böttcher,<sup>4</sup> Krämer,<sup>5</sup> Meidinger,<sup>6</sup> Jacobi,<sup>7</sup> Feuquières és Klein,<sup>8</sup> Lenz,<sup>9</sup> Thiele,<sup>10</sup> Roberts-Austen,<sup>11</sup> Hicks és O. Shea,<sup>12</sup> Hiorns,<sup>13</sup> továbbá Varentrapp,<sup>14</sup> Haber,<sup>15</sup> Skrabal<sup>16</sup> kísérletei és közleményei.

Már nagyobb mennyiségek, vastagabb rétegek előállítása vált lehetővé a következő módszerekkel, melyek többnyire meleg elektrolittel dolgoznak és így nagyobb áramsűrűséget alkalmazhatnak:

Merck-féle<sup>17</sup> eljárás tömény  $\text{FeCl}_2$  elektrolittel (100 g.  $\text{FeCl}_2$  100 g. vízben), 70 C°-on, az elektrolitot mozgásban tartva, 3—4 Amp/qdm. áramsűrűséggel. Foerster szerint ennél a módszernél a  $\text{FeCl}_2$  helyett éppen oly jól alkalmazható a  $\text{FeSO}_4$  is.

Burgess és Hambuechen<sup>18</sup> eljárásánál elektrolitul 15—30%-os Mohr-féle sóoldat szolgál, 30 C° hőfokon, 0.5—1.0 Amp/qdm. áramsűrűséggel elektrolizálva. Az elektrolitvasleválás csaknem 100%-os áramkihasználással történik. 1 kg. vas előállítására 1.1 kilowattóra kellett. Amberg<sup>19</sup> is Mohr-féle sóoldatot (26—45 g. 1 literben) elektrolizált szobahőfokon és az elektrolitot keverte, áramsűrűség 0.2—0.65 Amp/qdm. Áramkihasználása azonban sokkal kevésbé volt gazdaságos, mint Burgess és Hambuechen kísérleteiben; 1 kg. vas előállítására 3—5 kilowattóra kellett.

Maximowitsch<sup>20</sup> eljárása ugyan eleinte csak galvanosztégiai célokra (klisék) irányult, módszerével azonban sikerült nagyobb mennyiségű, egész 1 cm. vastag rétegeket is előállítani.<sup>21</sup> Elektrolitje 20%  $\text{FeSO}_4$  és 5%  $\text{MgSO}_4$ -ot tartalmazó oldat, melynek 1.5 literéhez 5 g.  $\text{NaHCO}_3$ -ot elegyít. Az így létesített oldat eleinte zavaros, de fokozatos megtisztul és felületén feketésbarna vasoxiduloxidréteg keletkezik, mely az oldatot a levegőtől jól megvédi. Az elektrolitben bizonyos mennyiségű  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$  van oldva; az elektrolizis folyamán vas és  $\text{HCO}_3$  ionok vannak jelen, a katódon leváló hidrogénionok a  $\text{HCO}_3$  ionokkal  $\text{H}_2\text{CO}_3$ -vá egyesülnek, ez pedig bomlik; így módon a vasleválásnak hidrogénnel való ötvöződése lehetőleg meg van akadályozva s az előállított vas nem rideg, hanem nyújtható. Az elektrolizist szobahőfokon, keverés nélkül, 0.3—0.6 Amp/qdm. legkedvezőbb áramsűrűséggel végezte.



Rendkívül beható, széleskörű vizsgálatokat végzett Müller A.<sup>22</sup> az elektrolitvas előállítása, összetétele és termikus tulajdonságaira nézve. Az általa követett eljárással sikerült lehető legtisztább elektrolitvasat rövid idő alatt nagy mennyiségben előállítani. Eljárása a következő volt: Négyszögű üvegcádba, melyben kb. 6 liter 40%-os Mohr-féle sóoldat volt, 3 anódlemezt függesztett, melyek lehető legtisztább svéd vasból készültek s melyek közé 2—3 cm. távolságban 2 ólomlemez alkalmazott katódul. Az anódlemezek vászonba voltak burkolva, hogy az elektrolit az anódiszaptól meg legyen védve. Külső por, vagy bármiféle egyéb szenny behatolása, továbbá oxidáció ellen a fürdő felületére öntött vékony paraffinréteget alkalmazott. A használt legnagyobb áramsűrűség 0.6 Amp/qdm., nagyobb áramsűrűség már ágasbogas leválásokat okozott; elektródfeszültség 1.5 Volt. Mikor az ólomkatódok mindkét oldalán már nyerselektrolitvasleválással voltak bevonva, kivette és 80%-os  $\text{FeCl}_2$  oldatban anódul alkalmazta őket, diafragmái belül. Katódul vaslemez szolgált. A  $\text{FeCl}_2$  oldatot 0.4 Amp/qdm. áramsűrűséggel elektrolizálta; feszültség 1.5 Volt. A diafragmacellában lévő  $\text{FeCl}_2$  oldatot az oldott anódkéntől  $\text{BaCl}_2$ -dal megtisztítva, naponta megújította és anódokat sósavval gondosan megtisztította. Teljesen kénmentes anyag előállítására  $\text{FeCl}_2$  oldatot kell használni, mert az összes kénnek kb. 75%-a a Mohr-féle sófürdőből elektrolizálva, a katódhoz vándorol. 336 óra alatt 1840 g. nyerselektrolitvasat (91%-os áramkihasználással) állított elő, a melynek kb. 11%-a a raffinálásnál kárbavész.

A kiindulási anyagul használt anódvasnak, a nyerselektrolitvasnak és a raffinált elektrolitvasnak összetételét a következő érdekes táblázat mutatja:

	Kiindulási anódvasban %	Nyerselektrolit- vasban %	Raffinált elektrolitvasban %
Silícium . . .	0.0088	0.0053	0.0040
Phosphor. . .	0.0260	0.0045	0.0041
Kén . . . . .	0.0250	0.024	—
Mangan . . .	0.0560	0.0090	Nyomok
Szén . . . . .	0.0712	0.0630	0.0230
Összes tisztátalanság. . .	0.1870	0.0842	0.0311

Az összes tisztátalanság a raffinált elektrolitvasban 0.03% volt (míg például Burgess és Hambuechen legtisztább elektrolitvasa 0.128% összes tisztátalanságot tartalmazott). E mellett 0.01—0.0% nitrogén és 0.01—0.07% hidrogén volt benne, mely utóbbit átömlesztéssel egészen el lehetett távolítani.

A raffinált elektrolitvas megolvasztás előtt szürke, bársonyos színű volt, azonkívül egyenletesen kemény, felületén kevés ovális mélyedéssel és hólyagocskával. A megolvasztott, legtisztább raffinált elektrolitvas csaknem ezüstfehér színű, sajátágosan kristályos, néha kagylós törésű, kitűnő fémfénnyel. Oly lágy, hogy késsel könnyen vágható és oly nyújtható, hogy hideg állapotban bármilyen alakváltoztatásra alkalmas.

Müller A. ebben az értekezésében részletes adatokat közöl az általa előállított elektrolitvas metallografiai és termikus tulajdonságairól. Ugyancsak vasötvözetek, metallografiai és fizikai vizsgálatok céljára szolgáló legtisztább elektrolitvasat állított elő legújában Burgess.<sup>23</sup> Az ő eljárása szerint az utóbbi 5 év folyamán 3 tonna elektrolitvasat állítottak elő a wisconsini (U. S. A.) egyetemen és egészen 5 cm. vastag rétegekben is



sikerült előállítani. Az elektrolitvas tisztasága, legtisztább anódanyagok esetén, 99·97% volt, különben pedig néhány század %-kal kevesebb. Burgess elektrolitja 1 literben 40 g. vasat tartalmaz  $\text{FeSO}_4$  alakban és 40 g.  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ -ot. A használt áramsűrűség 0·65—1·0 Amp/qdm. feszültség mellett. Az áramkihasználás csaknem 100%-os. Se az elektrolitot, se a katódot nem tartotta mozgásban, mert a mozgatás nem nyújtott jobb eredményeket, ellenben a berendezésnél fogva csak drágította az eljárást. Az eljárás költségeit Burgess, tonnánként 80 márkának számítja, mihez még az anódanyag ára, 140 márka járul; az összes költség tehát 220 márka tonnánként.

Elektrolitvasnak technikai célokra, nagyban való előállítására, elektrolitvascsövek és lemezek gyártására az elektrolitréziparban használt Elmore-féle eljáráshoz hasonlóan Sh. O. Cowper-Coles<sup>24</sup> ismertetett egy eljárást az Iron and Steel Institute 1908. évi nagygyűlésén. Elektrolitül 20%-os kresylkénsavat használ, mely vassal van telítve és állandóan örvénylésben tartott vasoxiddal van érintkezésben. Az anód nyersvas, vagy vasércz (!), katód egy vezető felülettel bíró forgó henger. A fürdő hőfoka 70°, a legkedvezőbb áramsűrűség 10 Amp/qdm. A katódmaghengert először ólommal vonja be, erre választja le a vasat a kellő vastagság elérése után az ólmot kiolvasztva, a kész vascső lehúzható. Egy ily módon előállított elektrolitvas összetétele a következő volt: C=0·06%, Si=0·011%, S=0·016%, P=0·041%, As=0·004%, Mn nyomokban. Cowper-Coles reméli, hogy ezzel a módszerrel tetszőleges szén- és silíciumtartalmú elektrolitacélfajtákat, sőt új ferroötvözeteket állíthat elő. Ezek a reményei azonban valószínűleg nagyon merészek. Egy tonna elektrolitvascső előállítás költségeit 115 márkára számítja. Cowper-Coles itt ismertetett eljárásának további soráról, gyári alkalmazásáról az azóta elmúlt 3 év alatt nem kerültek nyilvánosságra adatok.

Az elektrolitvasnak nagyban, technikai célokra való előállítása terén mai napig kétségtelenül a legjelentősebb eredmény (habár az eljárás még nincs véglegesen kidolgozva) a Langbein-Pfannhauser-Werke<sup>25</sup> lipcsei gyár eljárása, melyet Fischer F. berlini professzor dolgozott ki. Kiindulási anódanyagul tetszőleges kereskedelmi vas használható. Ebből egy műveletben oly elektrolitvas állíthat elő, mely különböző szerzők elemzése szerint legfeljebb 0·05% összes tisztátalanságot tartalmaz és azonkívül kitűnően nyújtható, munkálható. A Deutsche Bunsen-Gesellschaft 1909-iki aacheni nagygyűlésén a gyár egy kis gyűjteményt állított ki, eljárásuk szerint készült elektrolitvas-tárgyakból. Elektrolitvaslemezek 0·1—10 mm. vastagságig, galvanoplasztikai úton előállított varrat nélküli elektrolitvascsövek is voltak kiállítva a következő méreteken: 1 mm. falvastagságú, 20 mm. átmérőjű hajlított és kanyarcövek több mint 1 m. hosszúságban. Ennek az elektrolitvasnak egészen különleges *fizikai tulajdonságai* is vannak; rendkívül lágy, keménysége az ezüsté és aranyé alá száll, csaknem az alumíniumé közelébe. A Brinell-féle golyónyomópróbával nyert eredmények pl. összehasonlítva acélok stb. adataival, a következők: Kemény acél 500, közép kemény acél 360, lágy acél 280, arany 97, ezüst 91, alumínium 52, elektrolitvas izzítás előtt 92, izzítás után 62. Hengerléssel növelhető az elektrolitvas keménysége, kiizzítás után azonban megint csökken. A hengerlésen kívül szén felvételével is növelhető keménysége. Az elektrolitvas könnyen munkálható, késsel vágható, hidegen hengerelhető és kovácsolható is.

Rendkívül érdekesek ennek az elektrolitvasnak *mágneses tulajdonságai*.



Vákuumban való kétszeres kiizzítás után mágneses koercitív erejét 0.36-nak találták, a mi a legkisebb érték, melyet vasfajtán eddig egyáltalán észleltek. Mágneses tulajdonságainál fogva esetleg az elektrotechnika számos céljára kedvező anyag volna. Így elektromotorok céljaira, ha ugyanis az elektrotermikus úton legalább is ugyanily tisztaságban előállítható vasfajtákkal szemben, költség tekintetében versenyezhetne.

Az eljárásnál alkalmazott *elektrolit*<sup>26</sup> rendkívül tömény  $\text{FeCl}_2$  oldat, melyhez más, könnyen oldódó nedvszívó chloridokat, mint  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ , nagy mennyiségben elegyítenek, melyek a  $\text{FeCl}_2$ -dal nedvesedő kettős sókat létesítenek. A későbbiekben a magában véve nem nedvesedő nátriumchlorid is alkalmasnak bizonyult ilyen nedvszívó fürdők előállítására; a nátriumchlorid a vezetőképességet is jobban emeli, mint a calciumchlorid ugyanazon töménység mellett s a mellett olcsóbb is. Az alkalmazott áramsűrűség 20 Amq/qdm., tehát a legnagyobb, mely elektrolitvaselválasztásoknál eddig egyáltalán szóba jöhetett. Foerster-nek<sup>27</sup> egy közlése szerint ennek magyarázatául az szolgálhat, hogy például egy elektrolitnek, mely 450 g.  $\text{FeCl}_2$ , 500 g.  $\text{CaCl}_2$  és 750 cm<sup>3</sup> vízből áll, oly alacsony a gőztenziója, hogy túlságos vízpárologatás nélkül 110°-on végezhető az elektrolízis. Ennek következtében a levált vas még 20 Amq/qdm. áramsűrűség mellett is oly csekély hidrogént tartalmaz, hogy az elektrolitvasnak a hidrogéntől származó ridegségét nem mutatja, hanem nagyon jól nyújtható.

A Langbein-Pfanhauser-Werke eljárásának legfőbb előnye az eddigi eljárásokkal szemben a használható *nagy áramsűrűség* (20 Amq/qdm.), mert ez által *rövid idő alatt*, kitűnő minőségű, *új fizikai tulajdonságokkal* bíró elektrolitvasat lehet előállítani. Ennek az elektrolitvasnak első sorban a *vas galvanoplasztikájának* nagyban való kifejlesztése terén (csövek, lemezek, formatárgyak) lehet a jövőben jelentősége. 1909 óta a gyár nagyüzemi kísérleteket végzett a módszer tökéletesítésére, melyek főképpen arra irányultak, hogy az előállítási költségek tekintetében versenyre alkalmassá tegyék az eljárást.

#### Irodalom.

(A számok a szövegben lévő idézetekre vonatkoznak.)

1. Haber. Z. f. Elch. 1898. [4.] 410.
2. Foerster. Z. f. Elch. 1897. [4.] 163.
3. Foerster. Beiträge zur Kenntnis der elektrochemischen Verhalten des Eisens 1909.
4. Böttcher. Versuche f. chem. u. phys. Vorles. Frankfurt. 1846.
5. Krämer. Chem. Zentralblatt 1861. 273.
6. Meidinger. Beil. z. Nr. 12 d. bad. Gewerbeztg. v. 31. 12. 1867.
7. Jacobi. Bull. de l'Acad. imp. des sciences de St. Pétersbourg 13. 40. 1869.
8. Feuquières et Klein. Soc. d'encouragement 1868. 286.
9. Lenz Journ. f. prakt. Chemie 1869. 108. 438.
10. Thille. Liebig's Annalen 1891. 58. 265.
11. Roberts—Austen. Iron and Steel Inst. 1887. I. 71.
12. Hichs és O'Shea. Electrician 1895. 843. — Z. f. Elch. 1895. 2. 406.
13. Hiorns. Engl. Pat. 4460. 1895. év. — Z. f. Elch. 1895. 2. 648.
14. Varentrapp. Dingl. Polyt. Journ. 1868. 187. 152.
15. Haber. loc. cit. (1.)
16. Skrabal. Z. f. Elch. 1904. 10. 749.
17. Merck. DRP 126, 839. — Z. f. anorg. Chemie 1902. 36.
18. Burgess és Hambuechen. Iron and Steel Magazine 1904. 48. 8. Stahl und Eisen 1904. 2. 789.
19. Amberg. Z. f. Elch. 1908. 14. 325.
20. Maximowitsch. Z. f. Elch. 1905. 11. 52.



21. Ryss és Bogomolny. Z. f. Elch. 1906. 12. 697.
22. Müller. Metallurgie 1909. 6. 145. — Stahl und Eisen 1909. 919.
23. Burgess. The Iron Age 1911. 268. — Stahl und Eisen 1911. 564.
24. Cowper-Coles. Electroch. and Met. Ind. 1908. 447.  
(referátum). Z. f. Elch. 1909. 450.
25. Langbein-Pfanhauser-Werke. Z. f. Elch. 1909. 495.
26. Langbein-Pfanhauser-Werke. DRP 212, 994 v. 4. 11. 1908.  
" " " DRP 228, 893 v. 13. 11. 1909.  
" " " DRP 230, 876 v. 8. 6. 1909.
27. Foerster. Z. f. Elch. 1919. 996.

## Víz tisztítás permutittal.

Irta: *Brandenburg Róbert.*

A régi víztisztítási eljárásoknak újabban egy hatalmas versenytársa akadt a permutitban. Ez egy a természetes zeolitokkal hasonló összetételű anyag, melynek megvan a zeolitoknak ama rég ismert sajátsága, hogy a benne lévő bázist más bázissal, mely oldatban van, kicseréli.

Tudvalevő, hogy ha például natrolitot ( $\text{Na}_2 \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_3 \cdot \text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) calciumsó oldatában áztatunk, akkor a natrolit natriumot kicseréli a calcium és chabasit ( $\text{Ca} \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_3 \cdot \text{O}_{10} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) keletkezik. A zeolitoknak ezt a sajátosságát próbálta dr. Gans R. a víz tisztítására felhasználni oly módon, hogy sok natriumot tartalmazó zeolitokat állított elő mesterségesen s ezen szűrte át a vizet, midőn azt tapasztalta, hogy ez a várakozásnak teljesen megfelel. A víz ily módon teljesen megfosztható a keménységet okozó calciumtól és magnéziumtól s keménysége 0-ra száll.

A permutitot most gyárilag állítják elő oly módon, hogy  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -tartalmú ásványokat, (földpát, kaolin, bauxit) összeolvasztanak  $\text{SiO}_2$ -dal és  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -tal, a keletkező termékből azután vízzel kilúgozzák a  $\text{NaSiO}_3$ -ot, a maradékot pedig szitálással osztályozzák. Ily módon egy szemecskés-pikkelyes anyagot állítanak elő, melynek hatványozott mértékben van meg bázist kicserélő sajátsága és könnyen szűr. Ezt azután fa- vagy vashengerekbe rakva használják a víz szűrésére. A víz vele hidegen  $0^\circ$  keménységűre tisztítható.

Ha a tisztító anyag telítődött calcium- és magnéziumsókkal, még nem válik hasznavehetetlenné, hanem 15—20%  $\text{NaCl}$ -oldattal való mosás útján a calcium és a magnézium helyét ismét a natrium foglalja el, midőn az anyag ismét használható. Az alapanyag tehát állandó s csak az olcsó natriumchlorid végzi a víz tisztítását. Az eljárás olcsóbb is a mész-szóda-eljárásnál, egyrészt közvetlenül, másrészt a munkaerő és időmegtakarítás révén közvetve is. Jó tulajdonságát a mész-szóda-eljárással szemben az egyszerűség, a víznek  $0^\circ$ -ra való lágyítása hidegen (a mész-szóda-eljárásnál még  $70^\circ\text{C}$ -ra való melegítésnél is csak  $3$ — $5^\circ$ -ra lágyítható); elmaradnak a kazánban végbemenő utóreakciók s végre jó tulajdonsága még az is, hogy a víz ingadozó összetételével könnyebben lehet számolni, az ellenőrzés egyszerű, mert szappanoldattal könnyen titrálható.

De nemcsak a keménység eltávolítására használható ez az eljárás, hanem a víznek, vastól és mangástól mentesítésére is, mert Gans vizsgálatai szerint a permutit bázist kicserélő sajátsága úgyszólván az összes bázisokra kiterjed. Itt tehát egy minden tekintetben figyelemre méltó újítással állunk szemben.



## Chemiai technologia.

Rovatvezető: *Dr. Jámbor József.*

**Ibolyántúli sugarak hatása az erjedésben lévő borra.** Maurain és Warcollier (l. C. r. de l'Acad. des sciences 149., 155; C. 1909 II. 1503. is). Szerzők szerint a fehérbornak sterilizálása ibolyántúli sugarakkal könnyebb, mint az almaboré, a mi arra vall, hogy előbbi bor az ibolyántúli sugarakat jobban átengedik. (C. r. de l'Acad. des sciences, 150., 343—44.)

**Néhány mesterséges festőanyag diffúzióképessége.** Vignon Léo. A vízben oldható festékek egyrésze valóságos, másik része kolloid oldatot eredményez, melyeket egymástól nem egy könnyen lehet megkülönböztetni, minthogy valamennyi kristálytisztá és közönséges szűrőpapiroson majdnem egyformán jól szűrődik; a diffúzióképességük megvilágosítására irányuló kísérletek azonban nagy különbségeket tanúsítanak. A Schleicher-Schull-féle diffúziókészülékben 10 cm<sup>3</sup> 1<sup>0</sup>/<sub>00</sub> festékkoldatból 24 óra lefolyása alatt 250 cm<sup>3</sup> vízbe a következő mennyisége diffundált át:

pikrinsav . . . . .	59·50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
naphtholsárga . . . . .	30·62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
dinitro- $\alpha$ -naphthol . . . . .	29·64 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
fuchsin . . . . .	27·35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
orange II. . . . .	24·75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
rhodamin . . . . .	18·86 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
methylzöld . . . . .	6·65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
malachitzöld . . . . .	3·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
fuchsin S. . . . .	2·49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
eosin . . . . .	2·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
methylénkék . . . . .	0·99 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
safranin G . . . . .	0·50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
kristályibolya . . . . .	0·47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

A kongovörös, a diaminkék 3 R, diaminzöld, saint-denisvörös, diphenylaminkék és a diaminfekete BH egyáltalában nem diffundál. A kongovörös 90 C<sup>0</sup>-on, 48 órán belül még nyomokban sem ment át. A diffúzióra a festékek chemiai jellege látszólag semmi hatással sincsen. Azokban a festékekben, a melyeknek nincs diffúzióképessége, erősen kondenzált molekula van és pseudo-oldatokat létesítenek; a szubstantív festékek közé tartoznak, a szöveteken a molekuláris attrakció miatt rögzítődnek.

(C. r. de l'Acad. des sciences, 150., 619—22.)

**Az ibolyántúli sugarak hatása a bor eczetsavas erjedésére.** Schnitzler J. és Henri V. A szerzők azt tapasztalták, hogy az ibolyántúli sugarak a borban nagy változásokat idéznek elő; az erjedést meglassítják, sőt meg is akadályozhatják; a vörösbor színe szennyes kávébarnába, a fehérboré pedig sötétebbe megy át, miközben fekete üledék származik; a bor pedig élvezhetetlen ízt vesz fel. A levegő fontos szerepet játszik. Kevés hidrogénperoxid ugyanolyan okozatokat idéz elő. Főként a 3021  $\mu$ -nél még kisebb hullámhosszúságú sugarak a leghatékonyabbak. A hatás oxidációs folyamatra vezethető vissza. (Biochem. Zeitschr., 25., 263—71.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk válaszmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1911. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszký**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

— Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1911. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1911, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a végliények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyfoky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnasségi mérések 1892/4 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.



**Magyar birodalom állatvilágának** katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.

**Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.

**Pethő,** A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.

**Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.

**Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.

**Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.

**Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.

**Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. 4—3 kor.

**Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.

**Richard,** Óceánografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.

**Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.

— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vizsgálata 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.

**Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.

**Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.

**Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy szinkép táblával. 8—5 kor.

**Schenzl,** Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.

— Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

**Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.

**Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.

**'Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.

**Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.

**Szádeczky,** A zempleni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.

**Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.

**Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.

**Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.

**Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.

**Természettudományi Közlöny.** Kapható az 1—XLIII. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.

**Török,** A Lombroso-féle büntügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.

**Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.

**Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.

**Wichelhaus,** Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.

**Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.

**Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

# TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1. A Magyar Kémiai Folyóirat** tizenhatszadik évfolyamának 4. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjesztetni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamanként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytudományi kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Elelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyyszerészi kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3. A Kémia-ásványtani szakosztály** üléseit (a nyári szünidő kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műgyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. MÁJUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 5. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., RSZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
A korpa üszögspóratartalmának mennyiségi meghatározása. Irta: <i>Dr. Gróh Gyula</i> .....	65
A glükosyringasav szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> .....	68
Dohánylevelekben a citromsavnak, almasavnak és oxálsavnak mennyiségi meghatározásáról. Irta: <i>Krampera Gyula</i> .....	71
A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban. Irta: <i>Obermayer Ernő</i> .....	75
A cement szabad mésztartalmának meghatározása. Irta: <i>Brandenburg Róbert</i> .....	78

### CHEMIA HALADÁSA.

#### SZERVES-CHEMIA.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

A methylxanthin új szintéziséről.....	78
Meteloidin, új alkaloid a solanaecákából. — Az inaktív $\delta$ -conicein szintézise. ....	79
A $\beta$ -conicein (1- $\alpha$ -allylpiperidin) szintézise. — A pseudoconhydrin szerkezetéről. — A $\gamma$ -picolylalkin-, $\gamma$ -pipecolylalkin- és chinuclidinről. ....	80

#### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> .....	209—224
---	---------

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjedősséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadret ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. MÁJUS.

5. FÜZET.

## A korpá üszögspóratartalmának mennyiségi meghatározása.

Irta : Dr. Gróh Gyula.

A kereskedelemben előforduló finom buzakorpák mindig tartalmaznak több-kevesebb üszögspórat. Bár ennek mennyisége a korpá megbírálásánál jelentős szerepet visz, ezideig csak tájékozással szolgálható egységekben fejeztük ki az üszögtartalom fokát az által, hogy (e helyen nem részletezhető módon létesített készítményben) a látóterenként átlag talált spórák számát állapítottuk meg. Természetes, hogy ez a szám a korpá súlyegységében foglalt spóráknak se számáról, se súlyáról nem adott felvilágosítást. Tekintettel egyrésről az utóbb mondottakra, másrésről arra, hogy az eddig követett eljárás minden előírás daczára is különböző eredményeket adott, ha a vizsgálatot különböző egyének végezték, szükségesnek mutatkozott oly módszer kidolgozása és kipróbálása, mely mindeme követelményeket lehetőleg kielégíti. Ily módszert keresve jutottam az alábbi két eljáráshoz.

### I. eljárás.

Kivitele a következő: A korpából 5 g.-ot 100 cm<sup>3</sup>-es pohárba lemérve, mintegy 40 cm<sup>3</sup> vízzel leöntjük s lapos csontkanállal alaposan megkeverjük. Az előállított pépet kb. 10 cm. átmérőjű rézsztára öntjük s a kanállal addig nyomkodjuk, míg a folyadékot lehető teljesen a szita alatt levő porcelláncsészébe szorítottuk át. A szita sűrű (cm.-enként legalább 38 szálú) s lapos fémlemezkeretű legyen. A nyomkodás befejezte után a korpát a kanál segítségével visszakupargatjuk a pohárba s a kanálra ragadt részeket is a pohárba öblítjük. Ugyane kanállal fölkeverve a porcelláncsészében levő folyadékot, ezt öblítés nélkül 200 cm<sup>3</sup>-es jelzett lombikba öntjük. Ezután a mondott eljárást (a korpához kb. 35 cm<sup>3</sup> víz öntést, felkeverést, szitán átnyomkodást) mindaddig folytatjuk, míg a jelzett lombikban 170—175 cm<sup>3</sup> folyadék gyűl össze. Az üszögspórákkal együtt átmosott keményítő feloldása céljából a 200 cm<sup>3</sup>-es lombikba 20 cm<sup>2</sup>



olyan 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os zinkchlorid-oldatot öntünk, melynek készítéséhez víz helyett  $\frac{1}{4}$  n. sósavat használtunk<sup>1</sup> s lombikunkat elégséges nagyságú, forrásban levő vizet tartalmazó főzőpohárba állítjuk. Ezt addig hevítjük, míg a víz ismét heves forrásnak indul. Kihűtés után a folyadékot vízzel a jelig töltve, alaposan összerázzuk s belőle — még mielőtt ülepedés történhetnék — két 50 cm<sup>3</sup> űrtartalmú centrifugálócsövet töltünk meg. (A centrifugálócsöveket czélszerű alakkal és méretekkel készítem, hogy azok a Gerber-féle centrifugáló fémtokjaiba s ezzel a centrifugálóba legyenek helyezhetők. A csúcsosodó végen legalább az 5 cm<sup>3</sup>-nek megfelelő s az ellenkező végen az 50 cm<sup>3</sup>-nek megfelelő térfogatot pontosan kikalibráljuk.) 5—7 percznyi erős centrifugálás után az üszögspórák a csövek végén fekete réteg alakjában gyűlnek össze. Bár a centrifugáláskor fehérjecsapadék is válik ki, ennek térfogata oly csekély, — feltéve, hogy a zinkchlorid-oldatot helyesen készítettük — hogy a csövekből 47·5—48 cm<sup>3</sup>-nyi folyadék leszívható. A leszívásra, hogy a spórák fel ne keveredjenek, czélszerű oly pipettát használni, melynek alsó szárához egyrészt felfelé hajlított végű, vékony csövecskét kapcsoltunk s másrészt az alsó szárát könnyen fel- és letolható dugóval láttuk el. Még mielőtt a pipettát a folyadékba mártanók, módunkban van a dugót kellő magasságra beállítani, miáltal kikerüljük, hogy a pipettát kelleténél mélyebbre sülyesszük. A leszívás után megmaradó folyadékban a számlálás még mindig nehezen végezhető, mert a spórák közé a mikroszkópos látásnál zavaró hatású fehérjecsapadék van keveredve. Ezért a 2—2·5 cm<sup>3</sup> folyadékhoz annyi 70—80<sup>0</sup>-ra felmelegített, 50 térf.<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os kénsavat elegyítünk, hogy az összes térfogat pontosan 5 cm<sup>3</sup> legyen. A folyadékot — még mielőtt a kénsav kihűlne — üvegpálczával alaposan összekeverve a csapadék feloldódik s oly folyadékhoz jutunk, melyben a spórák számlálása kivihető.

Minthogy a kénsavas közeg fajsúlya nagyobb a spórakénál, a számlálásra oly (0·1 mm. mély) kamrát alkalmazok, melynek *fedőlemezen* van a hálózatos beosztás; ezen 81 olyan négyzet van, melyek mindegyikének minden oldala 0·1414 mm. Ily beosztást használva az előirt adatok megtartásával az 1 koczkában átlagosan talált üszögspórák száma 2-vel sokszorozva közvetlenül megadja az 1 g. korpában foglalt üszögspórák számát milliókban.

Megemlítendő, hogy a hálózat vonalkái élesen láthatóvá tehetők, ha a beosztásos felületen a készítmény előállítása előtt, puha czeruzával vonalakat húzatunk, továbbá megjegyzendő, hogy a sérült üszög-

<sup>1</sup> Az oldat ily összetételét tapasztalatból állapítottam meg. Ha összetétele más, a főzéskor oly terjedelmes fehérjecsapadék keletkezik, mely a további műveleteket lehetetlenné teszi.



spórák a számlálókamra *fenekére* *ül*lepedvén, — hogy ezeket is számításba vegyük, — minden koczkánál a mikroszkópot mélyebben is be kell állítani.

Elfogadva több mérésem középértékét, mely szerint 1 g. 12% víz-tartalmú tiszta üszögspóra 882 millió darab spórát tartalmaz, az 1 koczkában átlagosan talált spórák számát 0.2266-al sokszorozva, közvetlenül kapjuk a vizsgált korpa súlyszázalékban kifejezett spóratartalmát (erről egyszerű számítással meggyőződhetünk), feltéve, hogy a leirt mennyiségekkel és térfogatokkal dolgoztunk.

## II. eljárás.<sup>1</sup>

Tekintettel a leirt eljárás kissé körülményes voltára, szükségesnek mutatkozott rövidebbről, gyorsabban kivihetőről gondoskodni. Ezt keresve a következőhöz jutottam:

10 g. korpát 100 cm<sup>3</sup>-es jelzett lombikba téve, vízzel alaposan összerázzuk s a jelig feltöltjük. Újabb összerázás után a pépet kb. 150 cm<sup>3</sup>-es hengerüvegbe öntjük s csontkanállal jól felkeverjük. *Azonnal* a keverés abbanhagyása után, a folyadék felszínéből üvegpálczával alkalmas nagyságú cseppecskét veszünk a leirandó számlálókamra tárgylemezének beosztott felületére s azt ugyancsak azonnal, — tehát még mielőtt *ül*lepedés történhetnék, — lefedjük. Ha a beosztásos felületre nagyobb héj-rész, vagy levegőbuborék kerülne, új készítményt kell csinálni.

A számláló 0.1 mm. mély, beosztása 16 négyzet, melyek mindegyikének oldalhossza 0.25 mm. (Ily számlálókat előírásom szerint a Reichert-czég készít, mely mindegyikhez egy oly fedőlemez is mellékel, melyre az I. eljárásnál van szükség.) Minden vizsgálatnál legalább 3 készítményt állítunk elő s mindegyiknél megszámláljuk az összes 16 négyzetnek megfelelő koczkában levő üszögspórákat. Az egy készítményben, tehát a 16 koczkában átlagosan talált spórák száma 1.000.000-val szorozva közvetlenül adja a 10 g. korpában foglalt spórák számát, illetőleg 0.01133-al szorozva, a korpa súlyszázalékban kifejezett spóratartalmát.

\* \* \*

Az ismertetett két módszer érzékenységről és pontosságáról az idefoglalt táblázat nyújt felvilágosítást.

<sup>1</sup> Dr. Varga O. szives volt közölni, a miről dolgozatom készítésekor nem tudtam, hogy a leirandó II. eljáráshoz hasonlóról Böhm er „Krafftuttermittel“ című könyvének 75. lapján egy jegyzetben említést tesz s hogy ő Böhm er megjegyzésétől függetlenül szintén végzett már vérsajt számlálóval méréseket. Azonban oly dolgozatról nincs tudomásom, mely a korpa üszögtartalmát súlyszázalék szerint akarja meghatározni, a mi jelen munkámnak egyik főczélja.



A keverék 0/0-os spóratartalma	Találtam az	
	I. eljárással	II. eljárással
2·12	1·95	2·15
1·85	1·53	1·92
1·59	1·25	1·46
1·32	1·01	1·27
1·06	0·93	1·11
0·79	0·63	0·70
0·53	0·44	0·54
0·40	0·34	0·36
0·26	0·23	0·30
0·19	0·16	0·19
0·13	0·12	0·09
0·053	0·050	0·06

Ebből az összeállításból kivehető, hogy az I. eljárás szerint állandóan — bár aránylag nem nagy — negatív különbség van. Ez érthető is, mert a spórák kimosása tökéletes nem lehet. Korpák vizsgálatánál tehát cél-szerűbb a II. módszert alkalmazni, pontossága és gyorsabb kivihetősége miatt. Ha azonban a vizsgálandó anyag csomókban tartalmazza az üszög-spórákat, az I. eljárást tartom célravezetőbbnek, mert ennek alkalmazásával sokkal inkább van módunkban (az átnyomkodáskor) a spóracsomókat szétnyomni s így a spórákat elkülöníteni, mint a II. módszer-nél, a hol az egyszerű rázással nem érhetjük el a csomók egyenletes szét-oszlatását.

## A glükosyringasav szintézise.<sup>1</sup>

Irta: *Mauthner Nándor.*

A különböző glükozidok szétbontásánál előálló oxycarbonsavak szintézises előállításával foglalkozó munkáim<sup>2</sup> folytatásaképpen újabban arra tértem át, hogy az ily módon előállított oxycarbonsavakat szőlő-cukorral kondenzáljam, a természetes glükozidok szintézise céljából. A monoxybenzolek és a szőlőcukor kondenzációja a Michael<sup>3</sup>-féle

<sup>1</sup> A budapesti m. kir. tud.-egyetem II. kémiai intézetében készült dolgozat. Előadta a K. M. Természettudományi Társulat kémia-ásványtani szakosztályának 1910. október 25-én tartott ülésén.

Megjelent Journ. f. prakt. Chemie 1910 [2], 82, 271.

<sup>2</sup> Ber. 41, 2531 (1908); Ber. 41, 3662 (1908); Mathematikai és természettudományi értesítő XXVIII. k.; Ann. d. Chemie 370, 368 (1909). Magy. Chem. Foly.

<sup>3</sup> Ber. 14, 2097 (1881).



glükózidszintézissel létesíthető, mely szerint a phenolok alkalifémsóira abszolút alkoholos oldatban acetobromglükózt hagyunk hatni. Ezt az eljárást nagyon czélszerűen módosították Koenigs és Knorr<sup>1</sup> által, hogy a csak kivételes esetekben kristályosodó acetochlorglükóz helyett az acetobromglükózt alkalmazták, mely vegyület nagyon jól kristályosodik. A vegyfolyamatot ezenkívül a  $\beta$ -methyl-glükozidnál két szakaszban végezték: először az acetobromglükózt kondenzálták methylalkohollal a tetraacetyl-glükoziddá és végül ezen acetylszármazékot baryumhydroxiddal szappanosították el a szabad glükoziddá.

Első kísérleteimhez a syringasavat választottam kiindulási test gyanánt, mely vegyület könnyebben előállítható, mint az előbb említett oxycarbonsavak.

Körner<sup>2</sup> vizsgálatai, melyek a Syringa vulgarisból elkülönített glükozidnak a syringinnek szerkezetét felderítették, kimutatták, hogy a syringin, kalium permangattal oxydálva; glükosyringasavvá alakul át. A glükosyringasav pedig híg savakkal főzve, syringasavra és glükózra bomlik fel. Néhány évvel ezelőtt sikerült Graebe-nek és Martz-nak<sup>3</sup> a syringasavat a trimethylgallussav egy alkylgyökének leválasztása által mesterségesen előállítani.

A syringasav észterjét alkalmaztam kondenzációimhoz, mert az irodalomban Michael<sup>4</sup> ama megfigyelését találtam feljegyezve, hogy a salicylsav acetochlorglükózzal nem a rendes módon végzi a reakciót, hanem két molekula salicylsavanhydridképződés közben hat egymásra. Kísérleteim kimutatták, hogy a syringasav észterjének alkalmazása által sikerül a karboxylgyököknek zavaró hatását a reakcióra kiküszöbölni. Ha a syringasav észterjének lúgos oldatát az acetobromglükóz aetheres oldatával hosszabb ideig közönséges hőmérsékleten összerázzuk, nagyon szépen kristályosodó tetraacetylglükosyringasav-methylészterét kapjuk. Ezt az acetylszármazékot elszappanosíthatjuk, ha híg baryumhydroxidoldatot hagyunk ráhatni hosszabb ideig közönséges hőmérsékleten. E vegyfolyamatnál nemcsak az acetylgyökök, hanem a savészter methylgyöke is kiválik. A szintétikus termék összes tulajdonságait azonosnak ismertem fel a Körner által a syringin oxidációja által talált glükosyringasavéval, miáltal e vegyület szerkezetét a szintézis is beigazolta.

Az utolsó évek kutatásai számos, a természetben szabad állapotban előforduló glükózidsavat<sup>5</sup> ismertettek meg. Szándékom vizsgálataimat ez irányban folytatni és a fentebbi eljárás lehetővé teszi, hogy nagyszámú az oxycarbonsavaktól leszármazó glükózidsavat szintétikusan állítsunk elő.

<sup>1</sup> Ber. 34, 957 (1901).

<sup>2</sup> Gaz. chim. Ital. 18, 210 (1888); Berl. Ber. 22. Ref. 106.

<sup>3</sup> Ber. 36, 216 (1903).

<sup>4</sup> Ber. 15, 1922 (1882).

<sup>5</sup> K. Feist. Chem. Ztg. 32, 918 (1908); M. Nierenstein Ber. 43, 1267 (1910).



## Kísérleti rész.

*A tetraacetylglükosyringasav methylészterjének szintézise.*

A kiindulási test gyanánt szükséges syringasavat Graebe és Martz adatai után állítjuk elő a trimethylgallussavból az által, hogy a vegyület alkylgyökét bromhydrogénsavval leválasztjuk. A további kísérleteimhez használt syringasavat többször meleg vízből átkristályosítottam, miáltal egész tiszta terméket kaptam. A syringasavat ezután abszolút methylalkohollal és sósavgázzal methylészterré változtattam. Meleg ligroinból átkristályosítva,  $107^{\circ}\text{C}$ -on olvadó tűkben válik ki.

A kondenzációt a következőképpen végeztem: 4 g. a fentebbi módon előállított egészen tiszta syringasavmethylésztert 1.2 g. natriumhydroxidból  $4.5\text{ cm}^3$  vízből készült natronlúgban oldottam fel. Ezt az oldatot ezután 8 g. kristályos  $\beta$ -acetobromglükóz éteres ( $60\text{ cm}^3$ ) oldatával, a rázógépen, 24 óra hosszat erősen összeráztam. A reakció befejezése után az éteres oldatot a választótölcsérben a vizes oldattól elkülönítettem és többször híg nátronlúggal összeráztam, miáltal a lúgban oldható alkotórészeket eltávolítottam. Az éteres oldatot a levegőn szabadon elpárologtattam, miközben az acetylglükosyringasav-methylészter hosszú tűkben maradt vissza. Termelési hányad  $70\%$ . A vegyületet további tisztítása céljából híg methylalkoholból kristályosítottam át.  $0.1688\text{ g.}$  adott:  $0.3283\text{ g. CO}_2$ -t,  $0.0855\text{ g. H}_2\text{O}$ -t;  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_{14}$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 53.13\%$ ,  $\text{H} = 5.49\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 53.02\%$ ,  $\text{H} = 5.62\%$ .

A tetraacetylglükosyringasav-methylészter szintelen tűkben kristályosodik, melyek  $106\text{--}107^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak. Hideg vízben nehezen, melegben könnyen oldódik.

*A glükosyringasav szintézise.*

A tetraacetylglükosyringasav-methylészter elszappanosítására az acetylszármazékot, több óra hosszat, híg baryumhydroxid-oldattal jól összerázzuk.

E reakció közben nemcsak az acetylgyökök, hanem a savészter methylgyöke is kiválik. A fölös baryumhydroxidot szénsavval kicsapjuk és a glükozidsav baryumsóját híg kénsavval bontjuk szét, miáltal a szabad glükozidsavat kapjuk meg.

3 g. alkoholból átkristályosított egész tiszta tetraacetylglükosyringasav-methylésztert  $200\text{ cm}^3$   $6\%$ -os baryumhydroxid-oldattal 24 óra hosszat a rázógépen jól összeráztam, miközben az acetylszármazék egészen feloldódott. A tiszta folyadékot szénsavval telítettem, a kivált baryumcarbonátot leszűrtem és vízzel jól kimostam. A szüredéket ezután vakuumban 10 mm. nyomás alatt és  $40\text{--}45^{\circ}\text{C}$  hőmérsékleten kis térfogatra párologtattam be. A folyadékot hidegen, hígított kénsavval pontosan közöm-



bősítettem és P u k a l l-féle porcellánhengeren szűrtem át. A vakuumban kis térfogatra bepárolt szüredékből, kihüléskor a glükosyringasav nagyobb-részt kikristályosodik. Az anyalúgból további bepárlás által még kis-mennyiségű, kevésbé tiszta anyagot állíthatunk elő. Termelési hányad 68<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Az így létesített vegyületet további tisztítás végett meleg vízből kristályo-sítottam át.

0.1686 g. anyag adott: 0.3084 g. CO<sub>2</sub>-t, 0.0843 g. H<sub>2</sub>O-t. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 50.00 <sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 5.56<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Kísérletileg talált értékek: C = 49.88<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, H = 5.55<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

A szintetikus úton talált glükosyringasav, mely kristályvizet tartalmaz, 208 C<sup>0</sup>-on olvad meg. Ha hosszabb ideig a vakuumban kénsav felett szárítjuk, a víztől mentes glükozidsav olvadási pontja 225 C<sup>0</sup>-ra emelkedik. Körner adatai után a syringinből előállított glükozidsav összes tulajdonságait azonosnak ismertem fel a szintetikus úton előállított termékkel. Híg kénsavval főzve, a glükosyringasav szőlőcukorra és syringasavra bomlik fel.

A vizsgálatot folytatom és más phenolcarbonsavakra is kiterjesztem.

## Dohánylevelekben a citromsavnak, almasavnak és oxálsavnak mennyiségi meghatározásáról.

Irta: *Krampera Gyula.*

A dohánylevelekben különböző szerzők meghatározása szerint átlagban 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> citrom- és almasav, továbbá 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> oxálsav van, melyeknek jelenléte a dohányégésre kedvezően hat. E savak mennyiségének meghatározására és elválasztására Schlösing dolgozott ki módszert, melyet Kissling R. (l. R. Kissling: Handbuch der Tabakkunde etc. 1905, S. 80 és Chemiker-Zeitung 1899) hibásnak talált s helyébe a következő eljárást ajánlotta (Handbuch der Tabakkunde etc. 1905, S. 82.): „10 g. dohánypor és 10 g. habköpor keverékét 10 g. 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os kénsavval átítatjuk s a kapott tömeget éterral 24 órán át alkalmas készülékben kioldjuk. Ezután az oldatot kevés vízzel elegyítjük s róla az étert ledesztilláljuk. A visszamaradó vizes oldatot megsűrjük, 100 cm<sup>3</sup>-re kiegészítjük s az egyik 50 cm<sup>3</sup>-ből az almasavat és citromsavat, a másik 50 cm<sup>3</sup>-ből pedig az oxálsavat határozzuk meg. Az első 50 cm<sup>3</sup>-t folytonos keverés közben titrált baryum-hydroxydoldattal közömbösítjük s ugyancsak folytonos keverés közben annyi erős alkoholt öntünk hozzá, hogy az elegy alkoholtartalma 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub> legyen.<sup>1</sup> A kivált citromsavas baryumot gyorsan leszűrjük s a szüredék főtömegéhez, melyet lemérünk, annyi alkoholt elegyítünk, hogy alkoholtartalma 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub> legyen. Míg a szűrőn 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os alkohollal kimosva, majdnem tiszta, csak nagyon kevés almasavas baryumtartalmú citromsavas baryum marad vissza<sup>2</sup>, addig a második csapadék 70<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os alkohollal való kimosás után, majdnem

<sup>1</sup> Szerző kerek számban 20<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os alkoholról beszél, de az ő előírása szerint kapott oldat helyesebben 20.3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-os.

<sup>2</sup> Szerző külön nem említi, hogy a citromsavas baryummal együtt az oxálsavas baryum is leválik, csak számításaiból tűnik ez ki.



tiszta, csak kevés citromsavas baryumot tartalmazó almasavas baryumból áll; pl. ha  $50\text{ cm}^3$  oldat közömbösítésére elhasználtunk  $50\text{ cm}^3$  baryumhydroxid-oldatot, akkor  $25\text{ cm}^3$  abszolút alkoholt elegyítünk hozzá. A keletkezett csapadékot szűrőre gyűjtjük s a szüredékből  $100\text{ cm}^3$ -hez  $166.7\text{ cm}^3$  abszolút alkoholt elegyítünk az almasavas baryum kiválasztására. Ezt a kicsapás után 12—15 óra múlva leszűrjük. A csapadékokat kiszárítjuk, óvatosan kiizzítjuk, a kevés keletkező baryumoxidot ammoniumcarbonáttal óvatosan izzítva ismét carbonáttá alakítjuk. 1 g. baryumcarbonát  $0.65\text{ g.}$  víztől mentes citromsavat és  $0.68\text{ g.}$  almasavat jelez. Az oxálsav meghatározása végett a dohányból készült oldat másik  $50\text{ cm}^3$ -ét ammoniával közömbösítjük, egy csepp ecetsavval elegyítjük s az oxálsavat ecetsavas calciumoldattal csapjuk ki. Az oxálsavas calcium izzítása által kapott  $\text{CaO}$  1 g.-ja  $1.607\text{ g.}$  víztől mentes oxálsavat jelez.

Kissling-nek e módszerét vizsgálat tárgyává tettem, és pedig oly módon, hogy azt előbb e savak külön-külön lemért mennyiségére, majd együttes mennyiségükre alkalmaztam. Minden egyes esetben a savakat  $50\text{ cm}^3$  vízben oldottam s az oldatot baryumhydroxidoldattal közömbösítve,  $100\text{ cm}^3$ -re hígítottam, hogy az így kapott  $100\text{ cm}^3$  oldathoz mindig  $25\text{ cm}^3$  abszolút alkoholt, a szüredék  $100\text{ cm}^3$ -éhez pedig mindig  $166.7\text{ cm}^3$  abszolút alkoholt kellett elegyítenem, hogy az előírtas alkoholos oldatok álljanak rendelkezésemre. A csapadékokat  $30\text{ cm}^3$  oly alkohollal mostam ki, mely a citromsavas és oxálsavas baryumcsapadékoknál  $800\text{ cm}^3$  vízből és  $200\text{ cm}^3$  abszolút alkoholból, az almasavas baryumnál pedig  $700\text{ cm}^3$  abszolút alkoholból és  $300\text{ cm}^3$  vízből készült. Eredményeim a következők:

## I.

Lemért oxálsav $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ súly g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ súly g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű oxálsav súly g.-okban	Oxálsav százalékok- ban
0.075	0.1098	$0.64 \cdot 0.1098 = 0.07027$	93.69
0.100	0.1475	$0.64 \cdot 0.1475 = 0.0944$	94.40
0.125	0.1866	$0.64 \cdot 0.1866 = 0.1194$	95.52

Ezekből kitűnik, hogy az oxálsavas baryum  $20.3\%$ -os alkoholban meglehetősen oldódik, minek következménye, hogy szerző módszerénél a citromsav mennyisége kisebbnek mutatkozik, mint a mennyi citromsav valóban jelen van.

## II.

Lemért citromsav $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ súly g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ súly g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű citromsav súly g.-okban	Citromsav százalékok- ban
0.1	0.0859	$0.71 \cdot 0.0859 = 0.0610$	61.00
0.15	0.1628	$0.71 \cdot 0.1628 = 0.1156$	77.05
0.20	0.2256	$0.71 \cdot 0.2256 = 0.1602$	80.10



A citromsavas baryum-csapadékról leszűrt folyadékból  $100\text{ cm}^3$ -t  $166.7\text{ cm}^3$  abszolút alkohollal elegyítve, 12 óra múlva a kivált csapadékot leszűrve és elhamvasztva találtam:

Lemért citromsav $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű citromsav súlya g.-okban	Czitromsav százalékok- ban
0.10	0.0383	$0.0383 \cdot 0.71 \cdot 1.228 = 0.0334$	33.40
0.15	0.0385	$0.0385 \cdot 0.71 \cdot 1.228 = 0.0336$	22.40
0.20	0.0385	$0.0385 \cdot 0.71 \cdot 1.228 = 0.0336$	16.80

mely eredményekből kitűnik, hogy a citromsavas baryum is  $20.3\%$  alkohol-tartalmú oldatban nem kis mértékben oldható.

## III.

Lemért almasav súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű almasav súlya g.-okban	Almasav százalékok- ban
0.10	0.1115	$0.1115 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.09308$	93.08
0.15	0.1692	$0.1692 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.14129$	94.19
0.20	0.2262	$0.2262 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.18886$	94.43

## IV.

Lemért almasav és citromsav súlya g.-okban	A citromsavas baryumból kapott $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű citromsav súlya g.-okban	Czitromsav százalékok- ban
$0.1 + 0.1$	0.1312	$0.1312 \cdot 0.71 = 0.0932$	46.60
$0.15 + 0.15$	0.2256	$0.2256 \cdot 0.71 = 0.1602$	53.40
$0.2 + 0.2$	0.3285	$0.3285 \cdot 0.71 = 0.233$	58.30

a talált százalékok a lemerít almasav és citromsav együttes súlyára vonatkoznak.

A citromsavas baryumról leszűrt oldatból  $100\text{ cm}^3$ -t  $166.7\text{ cm}^3$  abszolút alkohollal elegyítve, 12 óra múlva a kivált csapadékot leszűrtem és elhamvasztottam:



Lemért almasav és czitromsav súlya g.-okban	Az almasavas baryumból kapott $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű almasav súlya g.-okban	Almasav százalékoka- ban
0.1 + 0.1	0.1158	$0.1158 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.09669$	48.34
0.15 + 0.15	0.1568	$0.1568 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.13093$	43.64
0.2 + 0.2	0.1845	$0.1845 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.15406$	38.51

A két utóbbi eredményből kitűnik, hogy az almasav kevesebb, ha citromsav jelenlétében választjuk le, mi csak úgy lehetséges, hogy az almasav citromsav jelenlétében, a citromsavval együtt leválik. Ezt különben Kissling is megemlíti, de a levált almasav nem csekély. Megjegyzem, hogy a III. alatti kísérleteknél a még csak 20.3% alkoholt tartalmazó oldatokból csapadék nem vált ki.

## V.

L e m é r t			Az oxál- és czitromsavas baryumból kapott $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű czitromsav súlya g.-okban	Czitrom- sav százalé- kokban
alma- sav	czitrom- sav	oxálsav			
súlya g.-okban					
0.1	0.1	0.05	0.2281	$(0.2281 - 0.05 \cdot 1.56) \cdot 0.71 = 0.10657$	42.63
0.15	0.15	0.075	0.3570	$(0.3570 - 0.075 \cdot 1.56) \cdot 0.71 = 0.1704$	45.44
0.20	0.20	0.100	0.4873	$(0.4873 - 0.1 \cdot 1.56) \cdot 0.71 = 0.2352$	47.04
0.25	0.25	0.125	0.6255	$(0.6255 - 0.125 \cdot 1.56) \cdot 0.71 = 0.3056$	48.89

a talált százalékok az anyagok összsúlyára értendők.  $1.56 = 1$  súlyrész  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ -nek megfelelő  $\text{BaCO}_3$ .

L e m é r t			Az alma- savas baryumból kapott $\text{BaCO}_3$ súlya g.-okban	A $\text{BaCO}_3$ -tal egyenértékű almasav súlya g.-okban	Almasav százalé- kokban
alma- sav	czitrom- sav	oxálsav			
súlya g.-okban					
0.1	0.1	0.05	0.1086	$0.1086 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.09068$	36.27
0.15	0.15	0.075	0.1478	$0.1478 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.12341$	32.91
0.2	0.2	0.100	0.1857	$0.1857 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.15509$	31.01
0.25	0.25	0.125	0.2110	$0.2110 \cdot 0.68 \cdot 1.228 = 0.17618$	28.17



A százalékok itt is az anyagok összes súlyára vonatkoznak. A kísérletemhez használt anyagok közül az alkoholt savtól mentesnek találtam; a baryumhydroxidot megvizsgáltam, hogy nincsenek-e benne alkálifémhydroxidok, és pedig oly módon, hogy lemért mennyiségét vízben oldottam, a baryumhydroxidot kénsavval kicsaptam s a csapadékról leszűrt oldatot platinacsészében szárazra bepárologtatva, kiizzítottam. Maradék nem mutatkozott. Az oxálsav  $99.8\%$ -os volt, a mit gravimetriás úton állapítottam meg. Az almasavból  $0.25$  g. telítésére (jelző phenolphthalein)  $37.3 \text{ cm}^3$  (számított érték)  $\frac{1}{10}$  n. lúg fogyott el,  $0.235$  g. citromsav telítésére pedig  $33.7 \text{ cm}^3$   $\frac{1}{10}$  n. lúg kellett a számított  $33.5 \text{ cm}^3$  helyett. Az almasav és a citromsav elégetése alkalmával a következő eredményhez jutottam:

almasav $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$	citromsav $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$
C = $35.41\%$ ( $35.82\%$ helyett)	C = $34.01\%$ ( $34.28\%$ helyett)
H = $4.45\%$ ( $4.47\%$ helyett)	H = $4.81\%$ ( $4.76\%$ helyett).

Kísérleteimből végeredményképpen kitűnik, hogy Kissling-nek módszere, az egymás mellett levő citromsav és almasav mennyiségi meghatározására nem alkalmas, mert egyrészt a citromsavas és oxálsavas baryum nem válik ki teljesen a  $20.3\%$  alkoholt tartalmazó oldatokból, miért a citromsav mennyisége a valóságosnál kevesebbnek adódik ki, a második izben való kicsapásnál pedig az almasavas baryummal citromsavas baryum is leválik, a mi viszont az almasav mennyiségét növeli; másrészt az almasavas baryum citromsavas baryum jelenlétében ez utóbbival részben leválik  $20.3\%$  alkoholtartalmú oldatban, minek következtében a citromsav a ténylegesnél többnek, az almasav a ténylegesnél kevesebbnek adódik ki. A hibaforrások egymást többé-kevésbé kiegyenlítik a szerint, hogy mennyi citromsav, almasav és oxálsav kerül meghatározásra. De ezt dohányoknál előre kiszámítani nem lehet, mert éppen a szerző meghatározásai szerint (Handbuch der Tabakkunde etc. 1905., S. 51) a citromsav, almasav és oxálsav mennyisége a dohányban nagyon is változó, ellenben használható adatokat nyújt ezen eljárás akkor, ha az almasav és citromsav együttes mennyiségét és külön az oxálsav mennyiségét óhajtjuk a dohányban megállapítani.

## A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban.

Irta: Obermayer Ernő, vegyészmérnök.<sup>1</sup>

A melilotus-fajták, különösen a *M. alba* (= *M. vulgaris*) és *M. officinalis*, csaknem minden vidéken úton-útfélen vadontermő, talajjal és éghajlattal szemben igénytelen pillangósvirágú növények, melyek silány talajokon nagyon alkalmasak volnának takarmánytermesztésre, de keserű ízük és kissé émelygős szaguk miatt az állatok nem eszik meg.

Gyakorlati gazdák sokszor érdeklődnek, hogy mitől van ennek a növénynek kellemetlen íze és szaga, úgyszintén az iránt is, hogy mi módon lehetne azt megszüntetni. Ez a növény-nemesítés útján, a megfelelő egyedek kiválasztásával és utódaik céltudatos továbbtenyésztésével lehetséges, de hogy ez történhessék, szükséges, hogy a növény gyakorlati használhatóságát

<sup>1</sup> Dolgozat az orsz. m. kir. növény-nemesítő intézet chemiai laboratóriumából.



gátló anyag mennyisége — melyről feltehető, hogy egyéb növényi tulajdonságokhoz hasonlóan egyedenként is változó — a továbbtenyésztésre alkalmas növényekben, illetőleg utódaikban megfelelő pontossággal megállapítható legyen.

A növényi chemiával foglalkozók ismerik, hogy a melilotus-fajták keserűségét és sajátos szagát a bennük lévő cumarsavvegyületek okozzák, és pedig főképpen a cumarin. Ha tehát a különböző melilotus-fajták átlagos cumarintartalmát és a cumarintartalomnak pedigree-törzsenkénti változásait ismerjük, a növénynemesítőnek feladata, hogy a nemesítés technikájának alkalmazásával oly melilotus-törzset tenyészsen ki, mely cumarintartalmát az állat megkívánta mértékben elvesztette.

Minthogy azonban a különféle növényekben levő cumarin mennyiségének meghatározására eddigelő módszer nem volt, első sorban oly módszert kellett kidolgozni, mely a melilotus-törzsek cumarintartalmát, ha nem is szabatosan, de összehasonlító elemzések számára elegendő pontossággal megadja.

Az irodalomban, a mennyire felkutatnom sikerült, csupán egy dolgozatot találtam, mely a cumarin mennyiségének meghatározásával foglalkozik, azonban nem növényben, hanem vaniliakivonatban határozza meg egymás mellett a vanillint, cumarint és acetanilidet. A dolgozat szerzői Winton és Bailey, eredetiben megjelent a Journ. Americ. Chem. Soc.-ban 27., 719—724 (1905). Az eljárás alapja az, hogy a vizes vaniliakivonatból éterrel kioldja mind a három vegyületet. Ebből az éteres oldatból azután a vanillint 20%-os ammoniával elkülönítvén, a visszamaradt két vegyületet azon az alapon választja el, hogy az acetanilid alacsony forráspontú petroleuméterben nem oldódik, míg a cumarin oldódik.

Jelen dolgozatban ismertetendő módszer speciálisan a melilotus cumarintartalmának meghatározására készült, azonban olyan természetű, hogy előre láthatólag más cumarintartalmú növényekre és egyéb növényi részekre (mag, stb.) is alkalmazható lesz, s így ezen módszerrel talán a cumarin-előállítás céljára kereskedelembe kerülő nyersanyagok (tonkabab) is vizsgálhatók lesznek.

### 1. A kísérleti növény cumarsavvegyületeinek minőségi vizsgálata.

A cumarin-elemzés kidolgozására használt melilotusfajták az orsz. növénynemesítő intézet kísérleti telepén termesztettek, virágzás után lekaszálvá természetes módon száradtak, s a levegőn száraz anyag finom őrlménye szolgált kísérleti anyagnak.

A melilotusban levő cumarsavvegyületek minőségi tanulmányozása végett az illanóanyaggyártás egyik legrégebbi módszerét alkalmaztam, s a növényt vízzel desztilláltam. A kristálytisztá párladékokat éterrel oldottam ki és az éter elpárolgása után hófehér táblás kristályok maradtak vissza. Már csupán az irodalmi adatokból is előre látható volt, hogy e párladékokban csak kétféle cumarsavvegyület fordulhat elő: a cumarin és a vele kapcsolatban levő telített lacton: a melilotsavanhydrid; minthogy vízgőzzel csak azok az anyagok desztillálnak át, a melyek bomlatlanul forrnak, feltéve ezenkívül, hogy a vízgőz nem támadja meg őket. Már pedig se az o-cumarsav, mely már olvadásnál is bomlik, se pedig az o-hydrocumarsav (= meliotsav) nem forr bomlatlanul, mely utóbbi forrás közben melilotsavanhydriddé alakul, s csak mint olyan desztillálhatna át. A közelebbi vizsgálatok azt bizonyították,



hogy az éterrel kioldott anyag rendkívül csekély organikus szennyezésen kívül, tiszta cumarin. Az anyag olvadáspontja ugyanis több ilyen desztilláció anyagából ismételt megállapítva állandóan  $67^{\circ}\text{C}$  körül volt; a tiszta cumarin olvadáspontja pedig régebbi megállapítások szerint  $67^{\circ}$ , Schimmel et Co. újabb vizsgálatai szerint  $69\text{--}70^{\circ}$ , saját meghatározásaim szerint pedig  $68.5\text{--}69^{\circ}$ -on van. Az összes többi cumarsavvegyületek olvadáspontja annyira távol esik ettől a hőfoktól (o-cumarsav  $207\text{--}208^{\circ}$ , melilotsavas cumarin  $128^{\circ}$ , melilotsav  $82\text{--}83^{\circ}$ , melilotsavanhydrid  $25^{\circ}$ ), hogyha ezek számbavehető mennyiségben lettek volna jelen, okvetlenül nagyobb eltérést okoztak volna a helyes olvadásponttól. Azt, hogy az 1—2%-nyi eltérést organikus szennyezés okozhatta, bizonyítja az, hogy a látszólag teljesen fehér kristályok sárgaszínű folyadékká olvadtak meg.

Az irodalom adatai szerint a cumarin a melilotusban gyakran melilotsavhoz (o-hydrocumarsavhoz) kötve fordul elő, mint melilotsavas cumarin, melynek olvadáspontja  $128^{\circ}$ , s ezt a vegyületet úgy különíthetjük el, ha a növény vizes főzetét éterrel oldjuk ki. Eleve nem tartottam valószínűnek, hogy anyagomban a cumarin ilyen vegyület alakjában legyen jelen, mert akkor a vizes párladékban a cumarinon kívül a melilotsav bomlástermékének, a melilotsavanhydridnek is jelen kellett volna lennie. Mindemellett követtem az irodalmi útmutatást, de az ily módon előállított kristályos anyag is átkristályosítás előtt chlorophyll alkotórészekkel szennyezettnek, átkristályosítások után pedig tiszta cumarinnak bizonyult.

Ez a kísérlet egyébként kizárja, hogy a cumarinon kívül az összes egyéb cumarsavvegyületek is jelen legyenek a kísérleti anyagban, mert a vízzel való főzéskor az összes ily fajta vegyületeknek át kellett volna menniök a vízbe, onnan pedig ugyancsak valamennyinek az éterbe. Minthogy azonban az éter elpárolgása után csupán cumarin maradt vissza, így más cumarsavvegyület a melilotusból kivont anyagban nem lehetett jelen.

A desztillációval eltávolított cumarin lassú kristályosításkor táblákban, gyors kristályosításkor tűkben válik ki, kellemes szagú, hideg vízben kevésbé, meleg vízben elég jó oldódik. Jól oldódik alkoholban, éterben, chloroformban, acetonban, petroleuméterben, stb. Oldódik ecetsavban és borkősavban, valamint olajokban is. Íze keserű, melegítő, szúrós. Bomlás nélkül szublimál; kis mértékben már  $100^{\circ}$  körül, sőt azon alul is, noha forráspontja csak  $290^{\circ}$ -on van. Kémhatása teljesen közömbös. Kálium- vagy nátrium-hydroxidoldattal gyengén melegítve, oldata sárgás színű lesz (fluoreszcencia nélkül) és kálium- vagy nátriumcumarinná alakul, miközben szaga teljesen megszűnik. Savtól a sárga szín eltűnik, a szag pedig megjelenik. Régi adatok szerint a cumarin káliumhydroxidoldattal főzve, cumarsavvá alakul. Ez azonban csak hosszas főzésre nehezen és kis mértékben történik meg. Káliumhydroxiddal összeolvasztva, a cumarsavvegyületek közös reakcióját adja, a mennyiben ecetsavra és salicylsavra bomlik. Az o-cumarsav szagtalan és és íztelen lévén, tőle a cumarin külsőleg sajátos szaga és íze által különbözik; azonkívül nem adja az o-cumarsavnak nagyon érzékeny reakcióját, mely abban áll, hogy a cumarsav oldata híg alkálifémhydroxidok hatására gyönyörű, élénkzöldesen fluoreszkál. A melilotsavtól (o-hydrocumarsavtól) a cumarint szintén megkülönbözteti a szaga, azonkívül a melilotsavnak égető, de savanyú íze, főleg azonban erős savanyú kénhatása. A melilotsav ugyanis erős egybázisú sav.

(Folytatjuk.)



## A cement szabad mésztartalmának meghatározása.

Irta: *Brandenburg Róbert.*

Egész sor kémszert és eljárást próbáltak már erre a célra felhasználni, de eddig kevés sikerrel. Foglalkozva e feladattal, arra a gondolatra jöttem, vajjon nem-e lehetne egy, a szabad mész hatására megbomló ammoniumsóból felszabaduló ammonia révén, a szabad mésztartalomra következtetni. A közeg, a melyben ezen kísérleteket végeztem, abszolút alkohol volt. (A víz alkalmazását a cement kizárta.)

Először ammoniumrhodanattal próbáltam eredményhez jutni, mint a mely só könnyen oldódik abszolút alkoholban, de meggyőződtem arról, hogy az ammoniumrhodanat az alkohol lepárlásakor erősen bomlik, sőt megbomlik akkor is, ha 50%ó étterrel keverve, csak az étert pároljuk le.

Azután ammoniumbromiddal végeztem kísérletet s azt tapasztaltam, hogy ez egyrészt elég könnyen oldódik abszolút alkoholban, másrészt az alkohol lepárlása alkalmával nem bomlik. Az utóbbiról oly módon győződtem meg, hogy körülbelül 200 g. szárított ammoniumbromiddal telített abszolút alkoholt a szárazságig lepároltam és a párladékot titrált kénsavban gyűjtöttem össze, midőn azt tapasztaltam, hogy a kénsav nem használódott el. Meg akarván győződni, hogy vajjon a mész mennyiségileg bontja-e az ammoniumbromidoldatot, oly módon jártam el, hogy bizonyos mennyiségű, 99·10%ó CaO tartalmú meszet lemérve, leöntöttem abszolút alkoholos ammoniumbromidoldattal, vízfürdön az alkohol  $\frac{2}{3}$ -át lepároltam, a párladékot titrált kénsavban összegyűjtöttem és vissza titrálva uranin jelenlétében az el nem használt kénsavat, kiszámítottam a szabad mész mennyiségét. Ily módon eljárva, a fentebb említett mésznél, három kísérletnél a következő eredményeket kaptam: 99·03, 99·045 és 99·09%ó. Ebből világos, hogy a folyamat mennyiségileg megy végbe. A calciumcarbonát ily körülmények között teljesen hatástalan. Ezt az eljárást alkalmaztam a cementre, később közlöm, hogy milyen eredménnyel.<sup>1</sup>

## Szerves chemia.

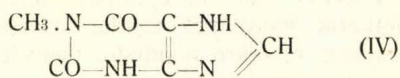
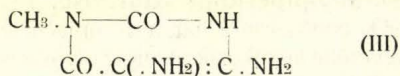
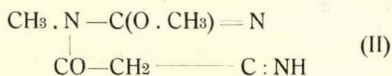
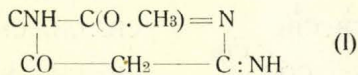
Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

**A methylxanthin új szintéziséről.** Engelmann Max. Szerző a vizeletből Krüger és Salomon által leválasztott 1-methylxanthint szintézissel következőleg állította elő: a sósavas isohugyanymethyléter abszolút alkoholos oldatához nátriumalkoholát alkoholos oldatát adagolta, s ezen keveréket cyanacetészterrel forralta, mire 2-methoxy-4-imino-6-oxy-dihidropyrimidin (I) keletkezett. Ezt a methoxyvegyületet azután nátronlúgos oldatban dimethylsulfáttal kezelte s ekkor az 1-methyl-2-methoxy-4-imino-6-oxydihidropyrimidint (II) kapta. Ez a továbbiak folyamán nátriumnitrit és ecetsav hatására, forró vízben, 1-methyl-2-methoxy-4-imino-5-isonitroso-6-oxydihidropyrimidinné alakul, mely ibolyaszínű tűk alakjában válik ki és tömény ammoniumsulfhydráttal 1-methyl-2-methoxy-4, 5-diamino-6-oxypyrimidinné redukálódik. A methoxydiamino pyrimidin azután vízfürdön tömény sósavval az 1-methyl-2, 6-dioxy-4, 5-diaminopyrimidin (III) sósavas sóját adja.

<sup>1</sup> Fájdalom, a korai halál megakadályozta kísérletének befejezésében.

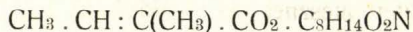


Ha már most ezt a söt hangyasavas nátriummal és hangyasavval vízfürdőn hevítette, kristályos tűk alakjában az 1-methyl-2, 6-dioxy-4-amino-5-formylaminopyrimidin vált ki, melynek kristályos mononatriumsója 230—240 fokra hevítve, az 1-methylxanthin (IV) nátriumsójjá alakul. Ebből a sóból sósavval leválasztott bázis a Krüger és Salomon által ismertetett tulajdonságokat mutatja és nátronlúgos oldatban dimethylsulfáttal összerázva, 1, 3 dimethylxanthinné (theophyllinné) válik.



(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42. 177—182.)

**Meteloidin, új alkaloid a solanaecákból.** Pyman Frank Lee és Reynolds William Colebrook. Szerzők a datura meteloides vizsgálatkor 0.4% összalkaloid tartalom mellett 0.07%-nyi mennyiségben a meteloidint választották le. összetétele:  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}$ , hidrolizálva tiglinsavra és teloidinra  $[\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}]$  bomlik. Szerkezete tehát:



benzoltól széles: 141—142°-on olvadó tűkben kristályosodik. Alkoholban, acetonban, chloroformban könnyen, vízben, éterben, eczetészterben, benzolban kevésé oldódik. Előállítás: a megapritott droguát 95%-os alkohollal kivonták, azután a maradékot félig szilárd állapotig besűrítették s ebből 1%-os, vizes sósavval kivonták az alkaloidot. Most ammoniával elegyítve a vizes oldatot, chloroformmal összerázták s végül ez utóbbit szakaszosan, híg vizes hidrogénbromiddal oldatták ki. Az első kioldás besűrítésekor a meteloidin hydrobromidja kristályosodik ki, melyből a bázis szódával választható le.

A teloidint a szabad bázisnak barythdráttal való forralása útján állították elő úgy, hogy a főzés után előbb a változatlanul maradt anyagot chloroformmal oldták ki, a vizes oldatot kénsavval megsavanyították, szűrték s éterrel a keletkezett tiglinsavat eltávolították.

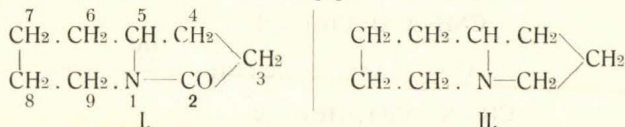
Ezután a vizes oldatot  $\text{BaCO}_3$ -tal pállították, leszűrték, a szüredéket  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -vel közömbösítették, bepárolták, a visszamaradt söt káliumhydroxiddal telítették, s végül a káliumsókat abszolút alkohollal eltávolították, mire visszamaradt a teloidin, mely vizes acetontól 1 mol. kristályvisszel kristályosodik. Vízől mentes állapotban 168—169°-on olvad (corr. nélkül).

(Jour. Chem. Soc. 93. 2077—2081.)

**Az inaktív  $\delta$ -conicein szintézise.** Löffler Karl és Kaim Hans. A szintézist úgy foganasították, hogy a pyridyl- $\alpha$ -acrylsavat  $[\text{NC}_5\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{COOH}]$  piperidyl- $\alpha$ -propionsavvá  $[\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}]$  redukálták, mely utóbbi azután vízleválás közben belső anhydriddé, a 2-pipero-



lidinné (I) alakult át. Ez a vegyület végül is egy biciklusos bázissá, a piperolidon-ná (II) volt redukálható, mely rendkívüli módon hasonlított a  $\delta$ -coniceinhez s attól csak az által különbözött, hogy optikailag hatástalan. Mint-hogy szerzők elegendő anyag hiányában a hatástalan bázist nem bonthatták szét hatásos részekre, úgy jártak el, hogy a hatástalan  $\delta$ -coniceint szintézissel előállított, hatástalan coniinből létesítették, mikor a keletkezett  $\delta$ -conicein azonosnak tünt ki a fentebb említett piperolidon-nal.

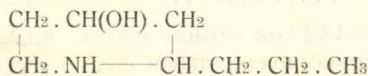


(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42. 94—107.)

**A  $\beta$ -conicein (1- $\alpha$ -allylpiperidin) szintézise.** Löffler Karl és Friedrich Gotthold. Ha  $\text{P}_2\text{O}_5$  conhydrinra hat, a  $\beta$ -conicein és egy szilárd, másodrendű, telítetlen bázis keveréke keletkezik. A piperocolymethylalkinből  $[\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3]$   $\text{P}_2\text{O}_5$ -el való melegítéskor ugyancsak két telítetlen másodrendű bázis keletkezik, melyeknek egyike szintén szilárd és  $18^\circ$ -on olvad. Ez optikailag hatásos részekre bontható, melyek közül a balra forgató a  $\beta$ -coniceinnel azonos. A szilárd bázis mellett levő folyékony bázis is szétbontható optikailag hatásos összetevőire, azonban egyik bázis képlete sem volt még teljes bizonyossággal megállapítható. A részletek miatt az eredeti közleményre utalunk.

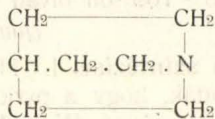
(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42. 107—116.)

**A pseudoconhydrin szerkezetéről.** Löffler Karl. Szerző részletes vizsgálatok kapcsán a pseudoconhydrint oly oxyconiinnak tartja, melynek hydroxylja magában a magban van s ehez képest szerkezetét a következőképpel fejezi ki:



(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42. 116—124.)

**A  $\gamma$ -picolylalkin-,  $\gamma$ -piperocolylalkin- és chinuclidinről.** Löffler Karl és Stietzel Fritz. A  $\gamma$ -picolin egy molekulára számított mennyiségű, 20%-os formaldehyddal 135—140°-ra hevítve,  $\gamma$ -picolylalkinné  $[\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}]$  kondenzálódik, mely szintelen szirup, 15 mm. nyomás alatt 125—126°-on forr. Fémes nátriummal  $\gamma$ -piperocolylalkinné  $[\text{N} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}]$  alakul, mely ugyancsak szintelen szirup f. p.-ja 227—228°, 70%-os HJ-dal és vörös P-ral zárt csőben 130—135°-ra hevítve, a megfelelő jodid hidrogénjodidos sóját létesíti. Ha a szódával leválasztható szabad bázist éterben oldották és az éteres oldatot két napon át forralták, a hidrogénjodidos chinuclidin vált le oldhatlan szirup alakjában. A szabad bázis e vegyületből KOH-lal választható le; olajszerű, 140—141°-on forr; vízgőzzel elillan, vízben, alkoholban és éterben oldható. Szaga spermára és ammoniára emlékeztet, hig  $\text{KMnO}_4$ -el nem változik meg. Szerkezete:



(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42. 124—132.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapítottatott meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajta, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1911. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

**Aujeszy**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

— Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1911. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1911. évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A viláfgorgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tűnények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyfoky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.



**Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.

**Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.

**Pethő,** A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközti ábrával. 30—20 kor.

**Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és miveltése. 12 rajzzal. 4—2 kor.

**Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.

**Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.

**Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.

**Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.

— A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pótcímjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.

**Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.

**Richard,** Oceánográfia. 1 arcképpel és 344 rajzzal. 14—10 kor.

**Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.

— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolata 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.

**Rudolf** trónörökös, Tizenöt nap a Dunán. 4—2 kor.

**Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.

**Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színekp. táblával. 8—5 kor.

**Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.

**Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

**Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.

**Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.

**'Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.

**Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.

**Szádeczky,** A zempléni szigethegység geológiája. 240—1 kor.

**Szilády,** A magyar állattani irodalom ismeretése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.

**Szilasi,** Cukrok, cukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.

**Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.

**Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.

**Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIII. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.

**Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.

**Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.

**Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.

**Wichelhaus,** Népszerű előadások a kémiai technológia köréből. 192 rajzzal. 18—14 kor.

**Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.

**Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

1.  A Magyar Kémiai Folyóirat tizenharmadik évfolyamának 5. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

2. Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

3. A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
LENGYEL BÉLA  
WARTHA VINCZE

KARLOVSZKY GÉZA  
SZARVASY IMRE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉS. VEL. SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. JUNIUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 6. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
Különböző katalizátorok hatása a nátriumperborátra. Irta: <i>Dr. Berkó József</i>	81
A tej kapillaritása. Irta: <i>Kazay Endre</i>	86
A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban. Irta: <i>Obermayer Ernő</i>	88

### CHEMIA HALADÁSA.

#### SZERVES CHEMIA.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

A cyanursav új előállítási módja carbamidból. — Borthiocyanat	94
A chloralsavakról. — Az anyarozsról. — Eljárás ketonsulfoxylatok előállítására. — Az aromás nitro- és nitrososzármazékok oxidációjáról ammoniumpersulfáttal. — A glutaminsav és asparaginsav oxidálás a hidrogénperoxiddal. — A szabályos butinról s néhány származékáról.	95
A thioformamidról. — A Hofmann-Curtius-féle, Beckmann-féle és a benzyl-savátalakulásról. — Carbonylcarbonid, mint a húgsav oxidálási terméke.	96

#### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei.	
Irta: <i>Gsell János</i>	225—240

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztéssel; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT  
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. JUNIUS.

6. FÜZET.

## Különböző katalizátorok hatása a nátriumperborátra.<sup>1</sup>

Irta: *Dr. Berkó József.*

Az oxigén előállításának egy kiváló esetével kívánok foglalkozni, mely egyszerűségével és gyorsaságával ragadja meg figyelmünket. Az oxigéntartalmú anyag a nátriumperborát, melynek képlete:  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

A nátriumnak és még több más fémnek perborátját először Tana tar állította elő 1898-ban az odessai egyetem chemiai intézetében. Előállításához nátriumperborátot, fémhydroxidot és hydrogénperborátot használt. Munkája akkoriban nagyobb figyelmet nem keltett, legfeljebb csak úgy tekintették, hogy szaporította az újabb vegyületek számát. Az utóbbi pár év alatt azonban felismerték a perborátok, olcsóságánál fogva főleg a nátriumperborát gyakorlati értékét, mit semmi sem bizonyít jobban, mint az, hogy Francia-, de különösen Németországban több előkelő gyár foglalkozik a só előállításával. Az utóbb megjelent szaklapok számos szabadalmat közölnek a só előállítására.

A nátriumperborát nagyon finom fehér, laza összeállású kristályos por; rendkívül nedvszívó. Ha nedves levegőn áll, részben vagy egészben elbomlik bórsavas nátriumra, nátriumhydroxidra, nátriumperoxidra és bórsavra. Jól záró edényben éveken át változatlanul eltartható. Vízben közönséges hőmérsékleten 1 : 40 arányában oldódik. Jellemző tulajdonsága, hogy vizes oldatban a hőmérséklet növekedésével arányosan változik. Így Pissarjewsky vizsgálatai szerint 20—25°-os vizes oldatában, bórsavas nátrium, nátriumhydroxid, nátriumperoxid, bórsav és hydrogénperoxid és nyomokban  $\text{NaBO}_3$  található. Alacsonyabb hőfokon a  $\text{NaBO}_3$  mennyisége arányosan több. Vizes oldatából 60—70° körül oxigén buborékok szállnak el az oldatban lévő  $\text{H}_2\text{O}_2$  tovább-bomlása következtében.

Ezen utóbbi változás legérdekesebb és mert oxigént állíthatunk elő általa, ha eltaláljuk azt a pontot, melynél az oxigénfejlődés katalizátorral a legnagyobb.

<sup>1</sup> Előadta a m. kir. természettud. társulat chemiai-ásványtani szakosztályának ülésén.



Kísérleteimet úgy végeztem, hogy körülbelül literes lombikba 3—400 g. vizet öntve, feloldottam 50] g.  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -t s miután 60—70°-ra fölmelegedett,<sup>1</sup> az oldathoz valamelyik katalizátorból 1—1·5 grammot tettem, midőn az oldatban levő  $\text{H}_2\text{O}_2$  vízre és oxigénre bomlik. A keletkezett oxigént Deville-féle palaczkban gyűjtöttem össze; a gázt minden szennyezéstől mentesnek találtam. A fejlődő gázt semmiféle tisztítási műveletnek nem kell alávetni, legfőlebb tömény kénsavval, vagy calciumchloriddal kell szárítanunk, ha száraz gázt kívánunk összegyűjteni. A perborat mennyisége attól függ, hogy mennyi oxigént akarunk előállítani. 4—5 liter gáz előállítására elegendő 50 g. nátriumperborát. Ha nagyobb mennyiségből akarunk gázt fejleszteni, a gázfejlesztő lombikot is úgy választjuk, hogy a hevesen fejlődő gáz befogadására elég nagy legyen, ellenkező esetben a nagy nyomás szétvetheti a lombikot.

A fejlődő gáz mennyisége függ a  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  tisztaságától, továbbá a katalizátor természetétől is. Egyes anyagok alig, vagy egyáltalán nem szabadítanak fel oxigént, mások ellenben hevesen hatnak.

Én főleg azok közül a katalizátorok közül vizsgáltam néhányat, a melyektől előreláthatólag nagyobb hatást vártam, mert hiszen az volt a czélom, hogy lehetőleg olcsó és legjobban ható katalizátort találjak.

I.	II. katalizátor	III. norm. térf.	IV. g. 0/0-ban
50 g. $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ból fejlődött	Faszén	1·4 liter oxigén	4·002
50 „ „ „	Csontszén	2·3 „ „	6·574
50 „ „ „	$\text{MnO}_2$	2·4 „ „	6·860
50 „ „ „	$\text{NaJ}$	2·6 „ „	7·432
50 „ „ „	$\text{KJ} + \text{NaJ}$	2·7 „ „	7·718
50 „ „ „	Vérszén	2·8 „ „	8·004
50 „ „ „	Chlorophyll	2·8 „ „	8·004
50 „ „ „	$\text{MnO}_2 + \text{KJ}$	2·9 „ „	8·290
50 „ „ „	$\text{Ag}_2\text{O}$	2·9 „ „	8·290
50 „ „ „	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	3·1 „ „	8·860
50 „ „ „	$\text{KJ}$	3·2 „ „	9·146
50 „ „ „	$\text{Co}_2\text{O}_3$	3·3 „ „	9·432
50 „ „ „	$\text{FeO}$	3·4 „ „	9·718
50 „ „ „	$\text{CoO}$	3·5 „ „	10·002

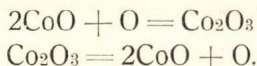
<sup>1</sup> Magasabb hőmérsékre azért nem jó hevíteni, mert ilyenkor a feloldott anyag magában is erősen bomlik, de még nagyobb baj az, hogy magasabb hőfokon a katalizátor oly hevesen hat, hogy az összes oxigén mondhatni egyszerre szabadul fel.



A katalizátorokat olyan sorrendben irtam fel, a mint hatás tekintetében egymás után következnek. Minden esetben 50 g.  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -t használtam fel; katalizator volt faszén, csontszén,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NaJ}$  és így tovább. A keletkezett gáz-térfogatát  $0^\circ\text{C}$ -ra és 760 mm. nyomásra számítottam át. Kiszámítottam a fejlődött gáz súlyát is grammszázalékokban.

Kissé többet látunk, ha a katalizátorokat bizonyos rokonság szerint igyekszünk csoportosítani.

Régen ismeretes, hogy általában a jodidok jól katalizálják a  $\text{H}_2\text{O}_2$ -t<sup>1</sup> ezért velők is kísérleteztem. Így míg a  $\text{NaJ}$ -dal 7.43% oxigént fejleszthetünk, addig  $\text{KJ}$ -dal 9.14%-ot; a kettő együttes hatására kevesebbet; hasonló viszonyt látunk a  $\text{MnO}_2$  és  $\text{KJ}$  hatásánál külön-külön és együttesen. Jellemzően viselkednek a  $\text{Fe}$  és  $\text{Co}$  oxidjai. Ezeknek alacsonyabbrendű oxidjai hatás tekintetében közvetlen egymás mellé esnek, úgyszintén a magasabbrendű oxidjai is. A ferro- és kobaltooxid sokkal jobban katalizálnak, mint a ferri- és kobaltioxid vegyületei. Ez különben általános sajáttság, mert a többféle oxidot alkotó fémek alacsonyabbrendű oxidjai mindig jobban katalizálnak, mint a magasabbrendűek. Megemlítem, hogy más kutatók adatai szerint itt a fémoxidok úgy hatnak, mint oxigénátvevők, a midőn magasabb oxidokká lesznek, majd regenerálódnak, miközben oxigént veszítenek a következő valószínű egyenlet értelmében:



Legkisebb eredményt értem el a faszénnel, valamivel többet a csontszénnel, még többet vérszénnel. Csak a legutóbbi időben mutatták ki, hogy a vérnek, illetve a vérben levő haemoglobinnak fontos alkotórésze a pyrrol, az oly sok tekintetben hasonló chlorophyllban ezt szintén megtalálták; az pedig, hogy úgy a vérnek, mint a chlorophyllnak nélkülözhetetlen alkotórésze a vas, általánosan ismert.

Igy közel volt a gondolat, hogy vérszénhez hasonlóan fog viselkedni a chlorophyll. Föltevésemet az adatok igazolták, mert mindkettővel egybevágó eredményt találtam. A hatást a chlorophyllban és vérszénben jelenlevő minimális mennyiségű vasnak tulajdonítom.<sup>2</sup>

Kísérleteim közben alkalmaztam még az  $\text{Ag}_2\text{O}$ -t, mely szintén elég jól katalizál; bizonyítják mások adatai is, hogy a nemes fémek oxidjai és általában a nemes és nem nemes fémek kolloidjai a legjobb katalizátorok.

<sup>1</sup> Ezt a vegyületet használja fel Budai Emil gyógyszerész dr. ozin nevű fejlesztőkészülékénél, melyet főleg laboratóriumokban egyszerű lombikkal helyettesíthetünk; katalizálónak  $\text{KJ} + \text{NaJ}$  elegyét alkalmazza.

<sup>2</sup> A pyrrol hatása itt nem jöhet számításba, mert az a vérszén készítésekor elbomlik. A chlorophyllban jelen van ugyan, de nincs okunk fölteni, hogy a hatást neki tulajdonítsuk.



Gyakorlati tekintetben tehát a legjobban járhatunk el, ha oxigén előállítására a nátriumperborátot a már ismertetett módon KJ-dal keverjük; lassúbb s aránylag egyenletesebb hatást érünk el 1 g.  $\text{MnO}_2$  és 1 g. KJ elegyével, de általában nagyon jó eredményt érhetünk el a vas vagy cobált bármely oxidjával is, főleg az alacsonyabb rendűekkel dolgozunk.

Azonban ne gondoljuk, hogy a  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  használata ilyen egyoldalú. Újabban, különösen orvosi gyakorlatban alkalmazzák, főleg mint oxigénfürdőt, a lélekzőszervek megbetegedéseinél is használható a belőle fejlesztett oxigén belélekzeltetése útján. Ugyanerre a célra fontos szereket tartom erős sérülések alkalmával az első segítség nyújtásakor, vagy a mesterséges lélekzés előidézésekor, midőn ha más eszközzel nem rendelkezünk, közönséges literes üveget is használhatunk. Ebbe beletesszünk 80—100 g. nátriumperborátot, 0.5—1 g. KJ-t s leöntjük langyos vízzel, midőn a gázfejlődés megindul s akár egy csővé göngyölt papiros, akár pedig csővé alakított tenyerünk segítségével vezethetjük a gázt a szerencsétlenül járt ajakához.

De kiterjedten használják a fentemlített sót a gyáriparban is, főleg ott, hol finomabb anyagok fehérítéséről van szó. Így szívesen alkalmazzák strucc tollak, elefántcsont és selyem fehérítésénél. Meglehetősen kiterjedten alkalmazzák még a textiliparban, hol nemcsak a finomabb anyagokat fehérítik vele, hanem jó hasznát látják azoknál a tárgyaknál is, a melyeket kéndioxiddal vagy hypochloritokkal szintelenítettek s a keletkezett sulfitek, vagy hypochloritok a gyártott anyag finomabb szálaihoz oly erősen tapadtak, hogy azokat egyszerű mosással eltávolítani nem lehet. Ha e sóknak legkisebb mennyisége a szöveten marad, ez idővel foltossá, esetleg használhatatlanná válik. E sókat szintén perboráttal roncsolják el. Ma már oxigénszappant is bocsátanak forgalomba, melynek hatórésze szintén a nátriumperborát. Azt az olcsóbb gyártmányt, melyet másként nem tudnak felhasználni, a ruhák mosásánál alkalmazzák.

Sokoldalú használhatósága miatt nem tartottam fölöslegesnek értékét meghatározni. Titrimetriás úton igyekeztem meghatározni benne a hatásra alkalmas oxigént.

Először közvetlen úton akartam meghatározni  $\text{N}_{10}$   $\text{KMnO}_2$ -oldattal, de nagyon eltérő értékeket kaptam, minek az az oka, hogy a becseppenő káliumpermanganát egyszersmind katalizálja is, mikor az oxigén jó része felszabadul.

Majd közvetett úton olyformán igyekeztem eljárni, hogy ismert mennyiségű, fölös  $\text{N}_{10}$   $\text{KMnO}_4$ -ot használtam, mivel elértem, hogy oxigén látszólag nem vészett el oly nagy mértékben, mint az előző esetben. Ugyanis abban a pillanatban, a melyben a káliumpermanganát első cseppjét a perborát oldatába bocsátottam, buborékok szállottak el;



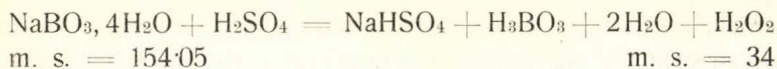
itt azonban arra gondoltam, hogy az elillanó gázrészecskék a két anyag egymásra hatásából keletkeztek ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Majd  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val megsavanyítva az oldatot, az oxidálásra el nem használt  $\text{N}/_{10} \text{KMnO}_4$   $\text{cm}^3$ -eit úgy akartam meghatározni, hogy vele KJ oldatából j-t tettem szabaddá, mit  $\text{N}/_{10} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -oldattal mértem, de ez a módszer sem vezetett célhoz, mert a kapott adatok nagyon eltérőek voltak s mindig kevesebb százalék oxigént kaptam titrálás útján, mint mikor a gázt kifejlesztettem s térfogatát mértem. Ez legvilágosabban mutatja a módszer megbízhatatlanságát s azt, hogy bármily gyorsan elegyítsük a mérőoldatot az anyag oldatához, az első pár  $\text{cm}^3$  lecsurgásakor szintén katalizálás áll elő. Zavar még az is, hogy olykor egy barnásszínű csapadék, valószínűleg mangáni-mangánóhidroxid vált le.

Végül jó eredményre vezetett a közvetetlen módszer egy kis módosítása.

Ezt, támaszkodva azon tényre, hogy a nátriumperborát oldata alacsony hőfokon nem bomlik, vagy legalább is nem bomlik úgy, hogy belőle oxigén szabaduljon fel, úgy végeztem, hogy a meghatározandó anyagból 0.2—0.4 g.-ot lemérve, 0 C°-ú vízben oldtam, az oldatot szintén 0 C°-ú hig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val megsavanyítottam s az egészet olvadó jég közé téve,  $\text{N}/_{10} \text{KMnO}_4$ -tal titráltam mindaddig, míg az oldat rózsaszínű lett. Így eljárva ugyanazon anyagnál, mindig ugyanazon %<sub>o</sub>-ot találtam. A reakció mindig nagyon simán megy végbe.

Tudva, hogy 1  $\text{cm}^3$   $\text{N}/_{10} \text{KMnO}_4$ -oldat 0.0017 g.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -dot jelez, kiszámítottam, hogy a lemért mennyiségű anyagban mennyi a  $\text{H}_2\text{O}_2$  mennyisége, vízben való oldáskor s tudva, hogy 1 molekula  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ből fejlődik 16 g. oxigén, kiszámítottam, hogy a talált  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ből mennyi fejlődik s a kapott oldatot 100 g. anyagra vonatkoztatva, megkaptam a 100 g. nátr. perborátban lévő, hatásképes oxigén mennyiségét.

A reakciót, mely szerint a titrálás történik s mely számításunk alapjául szolgál, a következő egyenlet tünteti fel:



Vagyis 34 g.  $\text{H}_2\text{O}_2$  válik szabaddá 154 g.  $\text{NaBO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ -ból, ha azt vízben oldjuk és kénsavval megsavanyítjuk; de viszont egy gramm-molekula hydrogenperoxid katalizálás útján, 16 g. oxigént fejleszt.

Tehát végeredményben a nátriumperborátból 10.38%<sub>o</sub> oxigén fejlődik.

Azt, hogy az átalakulás a megadott egyenlet szerint megy végbe, bizonyítja a titrálás is, mely szerint, ha a só tiszta, körülbelül 10%<sub>o</sub> oxigént találunk, tehát a számított 10.38%<sub>o</sub>-nál valamivel kevesebbet.



Megjegyzem, hogy újabban  $3 = 2 = 1$  molekula kristályvízzel is készítenek nátriumperborátot, sőt a legutóbbi időben kristályvíztől menteset is állítottak elő bizonyos szárítási eljárások és fogások segítségével. Utóbbiakat, drágaságuk miatt a gyakorlatban nem nagyon fogják keresni.

## A tej kapillaritása

Irta: *Kazay Endre.*

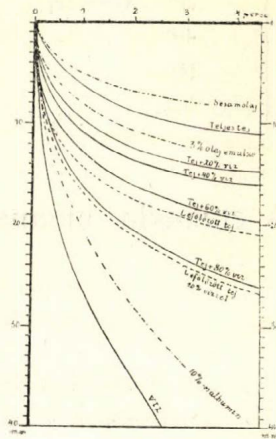
A tej eredeti, hamisítatlan voltát alkotórészeinek viszonylagos mennyiségéből állapítják meg. Egyrészt a tej alkotórészei mennyiségének ingadozása, másrészt a meghatározások hosszadalmassága miatt a hamisítások sokkal nagyobb mérvűek, mint más élelmiczikké, mert a megbízhatatlan „gyorspróbák” alapján a gyanús tej elkobzása csak akkor lehetséges, ha annak hamisítása oly nagymérvű, hogy vizsgálat nélkül is szembe ötlő. Ezen körülmények miatt kicsinylés nélkül kell fogadnunk minden olyan módszert, mely a tej tulajdonságairól eddig szerzett ismereteinket bővíti és a hamisítók kibuvóit mindig szűkebbre szorítja.

A tejnek, mint élettani folyamatok folytán képződő mirigyváladéknak, közegészségi szempontból első sorban hamisítatlan volta a fontos; az alkotórészeknek ingadozó viszonylagos mennyisége tápláló értékéről adhat felvilágosítást, de hamisított, vagy eredeti minőségéről éppen a határértékek tág volta miatt akkor sincsen bizonyító ereje, ha a tej higított volta beigazolódtott. Ennélfogva a tej hamisítatlan voltának kriteriumát nem az elemzési adatokból kellene megállapítani, hanem azon törvényszerű viselkedések valamelyikével, melyek az élettani váladékok oldott alkotórészeinek molekuláris töménységével állanak összefüggésben s a váladékok egyes csoportjainál szigorú pontossággal állandó értékkel szerepelnek. A tej ozmosis és krioszkopi magatartásának vizsgálata sok érdekes és értékes adattal gazdagítaná a tej tulajdonságaira vonatkozó ismereteinket. Az említett módszereknél sokkal egyszerűbb eljárások segítségével győződhetünk meg a tejnek olyan tulajdonságairól, a melyek szintén a tej összeségében nyilvánuló molekuláris erőkkel állanak összefüggésben. Röviden két módszert mutatok be az alábbiakban, melyek megbízhatóbb és pontosabb adatokat szolgáltatnak a tej minőségére, mint a „gyorspróbák”, minélfogva a fajsúlyméréssel párhuzamosan alkalmazva, ez utóbbinak adatait helyesbítjük.

1. *A tej kapilláris állandója.* A folyadékok felszínén uralkodó molekuláris vonzás által okozott feszültséget nagyon módosítják a folyadékban oldott, lebegő, vagy a vele keveréket létesítő idegen alkotórészek.



Ezt a módosítást a folyadék kapilláris állandójának változásával mérhetjük meg. A víz kapilláris állandója 1 mm. átmérőjű csőben 15·336 mm., a teljes tejé, a benne lebegő zsír és az oldott alkotórészek miatt csak 13·5 mm. Higításkor vagy lefölezéskor a kapilláris állandó növekszik, a növekedés azonban oly csekély, hogy lemérése csak mikrométerrel végezhető. A tej kapillaritásának változását a higitással és lefölezéssel megállapítandó, a hajszálcsovek helyett egyenletes tömötségű, *Drewerhoff*-féle elemzésre használt szűrőpapiros csíkjait használtam 0·5 cm. szívófelülettel, a felszívódást  $\frac{1}{2}$  percenként milliméterekben mértem. Számos mérésből azt a törvényszerűséget állapíthattam meg, hogy a higitással a tej felszívódó képessége arányosan emelkedik, úgyszintén nagyban emeli a felszívódó képességet a tej lefölezése, mely esetben a felszívódás túlhaladja a 60% vizet tartalmazó tejet is. A tiszta víz ugyanis a fent nevezett papirosba 4 perc alatt 48 mm. magasra szívódik fel, a tej pedig ugyanezen idő alatt csak 11 mm. felszívódást mutat. A zsírok ugyanis a víz molekuláit kisebbiteni igyekeznek, miáltal a kapilláris állandó is csökken; a mellékelt felszívódási görbék között szépen mutatja eme csökkentő hatást a szeszamolaj és a 3%-os szeszamolajat tartalmazó emulzió fölszívódása. A zsírtól megfosztott, azaz lefölezött tej felszívódása is tetemesen megnövekszik, a lefölezött és higitott tej pedig, melyet a fajsúlymérő normálisnak jelez, fölszívódásának gyorsaságában még a 80% vízzel higitott tejet is felülmúlja. A tej oldott alkotórészei, főleg az albuminátok, a felszívódásra erősebben nem hatnak, a 10%-os tojásalbuminoldat felszívódása alig marad el a vízé mögött.



3. tej felszívódási görbéje.

2. *A tej cseppszáma.* A folyadékok felületi feszültségének mértéke gyanánt azok cseppsúlyát is lehet alkalmazni. *Traube* szerint ugyanis a felületi feszültség  $p = \frac{V_c}{a_c} \cdot 7.3$ , ahol  $V_c$  = a víz cseppszáma,  $a_c$  = a vizsgálandó folyadék cseppszáma. *Harnach E.* szerint egy vízszintesen tartott, 5 mm. cseppentőfelületről másodpercenként lehulló csepp súlya felel meg a felületi feszültségnek. E szerint 1 csepp víz súlya = 0·07705, 1 grammnak cseppszáma pedig 13. Olajos, zsíros emulzióknál az  $a_c$  értéke a felületek kisebbedése folytán nagy, higitással azonban közlekedik a  $V_c$  értékéhez, miáltal a  $P$  értéke emelkedik. Számos mérésből azt találtam, hogy a teljes-, higitott és lefölezött tej cseppszáma és higitása között éppen olyan összefüggés áll fenn, mint a felszívódásnál láttuk. A módszer alkalmazása azonban nem oly könnyű, mert a gyorsan hulló



cseppek súlyosabbak mint a lassan hullók, azért a pontos eredmény megkívánja, hogy legalább 15—20 mérést végezzünk a helyes adat megállapíthatása végett.

Ha a víz cseppszámából számított felületi feszültséget összehasonlítjuk a felszívódások nagyságával, azt találjuk, hogy ez utóbbi a folyadék felületi energiájával közelítőleg arányos:  $f = p \cdot \left[ \sqrt[3]{V_v} \right]^2$

Folyadék	1 csepp súlya	1 gramm cseppszáma	p.	f.
Szezámolaj	0.0360	27.66	3.438	6.75
Teljes tej	0.0376	26.60	3.80	8.75
20% vizes tej	0.0435	22.98	4.124	12.50
40% „ „	0.0450	22.22	4.270	13.50
60% „ „	0.0475	21.05	4.508	16.00
Víz	0.0770	13.00	7.3	35.00

## A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban.

Irta: Obermayer Ernő, vegyészmérnök.

(Folytatás.)

### II. A tiszta cumarin oxidimetriás mennyiségi meghatározása.

A különböző kémszerek hatását cumarinra tanulmányozván, nagyon hamar feltűnt, hogy a cumarin aránylag nagy mennyiségű kaliumpermanganatot bír felhasználni; s noha tisztában voltam a permanganátos elemző módszerek kényes voltával, rögtön hozzáláttam, hogy e kémszer minőségi és mennyiségi szerepét megállapítsam. A következő kísérleteket e végből Kahlbaum-féle tiszta cumarinkészítménnyel végeztem.

Közel volt az a gondolat, hogy a cumarin nem fogyasztana oly nagy-mennyiségű permanganatot, ha nem oxidálnék tökéletesen szénsavig és vízig. Az egyenlet, mely szerint a tökéletes oxidálásnak kénsavas közegben le kell folynia, következő:

$5C_9H_6O_2 + 38KMnO_4 + 57H_2SO_4 = 45CO_2 + 72H_2O + 19K_2SO_4 + 38MnSO_4$ ,  
mely egyenlet értelmében 730.24 g. cumarint 6005.14 g.  $KMnO_4$  oxidálna széndioxiddá és vízzé, azaz 0.01 g. cumarin oxidálására  $26.02 \text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normál permanganát volna szükséges.

A cumarinak titrálása kaliumpermanganáttal kénsavas közegben nem végezhető, mert 1. az oxidálás a titrálás második felében már nagyon lassú, 2. az oldatnak felmelegítése gyorsítja ugyan a hatást, de nem elegendő mértékben, úgy hogy meleg oldatból cumarin illanhat el, 3. bármennyire megsavanyítjuk az oldatot, biztosan nem akadályozhatjuk meg, hogy különböző összetételű mangánvegyületek csapadék alakjában le ne váljanak, különösen akkor, ha 1 mg.-nál nagyobb mennyiségű cumarint titrálunk közvetlenül; ha pedig savanyú

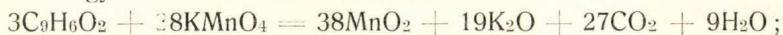


közegben közvetetlen titráláskor csapadék válik ki, az elemzés hasznavehetetlen; 4. tudvalevő, hogy a meleg, savanyú permanganát-oldatok oxigén-felszabadulással már magukban is bomlanak.

Ha viszont a cumarint ismert fölösleges mennyiségű kénsavas permanganát-oldattal forraljuk és a kaliumpermanganátnak fölöslegét oxálsavval akarjuk vissza titrálni, forralás közben a cumarin még fölösleges permanganát jelenlétében is elillanhat, mert oxidációja lassan történik és a savanyú, forró permanganát is elegendő időt és alkalmat talál az elbomlásra, a szerint, hogy a kénsav mekkora töménységű, kisebb vagy nagyobb lehet a bomlás, minek következtében az eredmények hol többel, hol kevesebbel térnek el a számított értéktől. Különböző mennyiségű cumarinnal végzett ilyen tetralási kísérletekből mindazonáltal annyi kiderült, hogy a cumarin valóban a fenti egyenlet szerint szénsavvá és vízzé oxidálódik.

Mint hogy kénsavas közegben nem értem czélt, közömbös és lúgos oldatokban kísérlettem meg az oxidálást; de jó eredmény nélkül. Natrium-hydroxidos oldatban a kaliumpermanganát először kaliummanganáttá redukálódik, s csak forraláskor válik le a manganperoxydhydrát, illetve natriummanganit. Teljesen közömbös oldatban pedig még forraláskor sem válik le csapadék, hanem az oldat kávébarna, vagy feketésbarna lesz a szerint, hogy mennyi a fölösleg, bomlatlan permanganát, melynek színe D a m m e r szerint kolloidális oldatban levő kaliummanganittól ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ ) származik. Ebből az oldatból azután, akár savat, akár lúgot öntsünk bele, sötétbarna, csaknem fekete csapadék válik le. Csak natriumcarbonátos oldatban oxidálódik úgy és olyan gyorsan, hogy közvetlenül is lehetne titrálni; azonban az ilyenkor is tanácsos melegítés okozta esetleges cumarin-vesztéséget figyelmen kívül hagyva, cseppet sem kényelmes a titrálás vége felé minden egyes csepp permanganát után megvárni, míg a folyadékban levő csapadék annyira leülepszik, hogy a fölötte álló oldat színe megítélhető. Ezért a közvetlen titrálás előnyéről végképpen lemondva, a fölösleges mennyiségű permanganáttal való forralásra tértem át.

Közömbös, avagy lúgos oldatban a cumarin tapasztalatom szerint a következő egyenlet értelmében oxidálódik:



tehát széndioxid és víz keletkezik; de 438·144 g. cumarint 6005·14 g.  $\text{KMnO}_4$  oxidál, tehát 0·01 g. cumarin  $43\cdot365\text{ cm}^3 \frac{1}{10}$  normál permanganátot fogyaszt, azaz: ugyanannyi cumarinra sokkal több permanganát kell, mint savanyú közegben. Ki akarván használni a nagyobb mennyiséggel járó nagyobb pontosságot, a titrálást oly módon végeztem, hogy a fölösleges mennyiségű permanganáttal való forralás után a folyadékban levő csapadékot azbeszten leszűrtem s csak a fölösleges, bomlatlan  $\text{KMnO}_4$ -ot titráltam vissza oxálsavval, most már kénsavas közegben. Az eredmények a számított értékhez közel esnek ugyan, de nagyon változók, akár teljesen közömbös, akár natriumhydroxidos, akár natriumcarbonatos oldatban történt a forralás.

Ezért később közömbös, de zinksulfáttartalmú oldatban végeztem a forralásokat, a minek több előnyét láttam, nevezetesen: 1 az oxidálás elég gyors arra, hogy oxidálatlan cumarin el ne illan hasson, és nem keletkezik kolloidális oldat, hanem azonnal csapadék válik le; 2. e csapadék olyan módon válik ki, hogy azbeszten könnyen szűrhető; 3. biztosítva van, hogy a csapadékban levő Mn mindig mint zinkmanganit válik ki.



A zinksulfátos eljárással mindenkor állandó eredményeket kaptam s bárha ezek az eredmények a számítottnál mindig valamivel kisebbek, mégis számos kísérlettel megállapíthattam egy faktort, melylyel a közvetlenül kapott eredmények helyesbíthetők. Ezt a módszert csupán 0·0005—0·01 g. cumarin titrálásának esetére dolgoztam ki, egyrészt, mert az eljárás is olyan, hogy nagyobb mennyiségű cumarin oxidálásakor már kevésbé alkalmas, másrészt, mert az eljárás, minthogy a cumarin sok permanganátot fogyaszt, a kis mennyiségeket is oly pontosan adja meg, hogy semmi hibát sem okoz, ha töményebb cumarinoldatokat felhígítunk, s belőlük csak egy részletet titrálunk meg.

Az eljárás részleteit mindenkor szigorúan megtartottam. Az eljárás a következő:

a) Hígabb cumarinoldatokkal.

400 cm<sup>3</sup>-es Erlennayer-féle lombikba annyi vizes cumarinoldatot teszünk, hogy benne legfeljebb 0·005 g. cumarin legyen. Hozzáöntünk 25 cm<sup>3</sup> olyan vizes zinksulfátoldatot, melynek literében 200 g. vastól és organikus anyagoktól lehetőleg mentes, kristályos ZnSO<sub>4</sub> van. Azután 25 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normál KMnO<sub>4</sub>-oldatot, és annyi organikus anyagtól mentes desztillált vizet, hogy az egész folyadék körülbelül 150 cm<sup>3</sup> legyen.

b) Koncentráltabb cumarinoldatokkal.

400 cm<sup>3</sup>-es Erlennayer-féle lombikba annyi vizes cumarinoldatot pipetázunk, a mennyiben 0·005—0·01 g. cumarin van. Hozzáöntünk 50 cm<sup>3</sup> zinksulfátoldatot és azután 50 cm<sup>3</sup>  $\frac{1}{10}$  normál KMnO<sub>4</sub>-oldatot, s az egészet desztillált vízzel körülbelül 150 cm<sup>3</sup>-re egészítjük ki.

A további eljárás a) és b) esetben egyforma. A lombikot körülbelül 0·3—0·4 mm. vastag azbesztlapon felforraljuk s a forrás kezdetétől 10 perczig forrásban tartjuk. Ezután Gooch-féle tégelyben vékony azbesztrétegen nyomáscsökkentés mellett a levált csapadékot leszűrjük és vízzel kimossuk. A szüredékhez kis fölöslegben  $\frac{1}{10}$  normál oxálsavat és 25 cm<sup>3</sup> 1·067 fajsúlyú (kb. 2  $\times$  norm.) kénsavat öntünk, az oldatot, ha már szintelen, 60—70°-ra melegítjük és a fölösleges oxálsavat káliumpermanganáttal visszatitráljuk.

Minthogy azonban a használt zinksulfát, az oldat kiegészítésére s a szűrés utáni mosásra használt víz is fogyaszt néhány tized cm<sup>3</sup> permanganátot, szükséges, hogy teljesen a fentebbi oldatmennyiségeket alkalmazva, javító kísérletet végezzünk, és pedig külön 25 cm<sup>3</sup> ZnSO<sub>4</sub> + 25 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-tal, s külön 50 cm<sup>3</sup> ZnSO<sub>4</sub> + 50 cm<sup>3</sup> KMnO<sub>4</sub>-tal (utóbbi esetben mindig valami-vel többet, de nem kétszerannyit fogyaszt a javító kísérlet), s a meghatározásoknál az elhasznált permanganát mennyiségéből a javító kísérlethez használt mennyiséget levonjuk. A kétféle javító kísérletet mindannyiszor újra meg kell állapítani, valahányszor új zinksulfát-oldattal dolgozunk, miért is czélszerű, egyszerre lehetőleg sok zinksulfát-oldatot készíteni.

Fontos, hogy a lepipetázott cumarinoldathoz először öntsük a zinksulfátot és csak aztán a permanganátot. Ha ugyanis fordítva járunk el, akkor a keletkezett csapadék nehezebben szűrhető módon válik ki. Rendes körülmények közt a csapadékot Gooch-féle tégelyben rendkívül gyorsan szűrhetjük már csekély nyomáskülönbség alkalmazásával is. Kísérleteim végzé-



sekor nem rendelkeztem olyan víznyomással, mely csak egy közönséges Bunsen-féle légszivattyút is működésbe hozhatott volna, s ezért a szűréshez szükséges légritkítást két darab 10 literes Deville-féle palaczkból álló aspirátorral állítottam elő, melyeknek egyike a padlón, másika körülbelül 2 m. magasságban levő polczon állott. A felső palaczkból lefutó víz e szerint nem adhatott 0·2 atm.-nál nagyobb nyomáskülönbséget, s a szűrések mégis rendkívül gyorsan és nehézség nélkül történtek. Ennek egyik oka az is, hogy a csapadékot aránylag vékony azbesztréteg is tökéletesen visszatartja. Szűrőréteggül természetesen finom elosztású, Merck-féle, Gooch-féle tégelyben való, szűrésre alkalmas azbesztet használunk.

A folyadékot szükséges azbesztlapon forralni. Ha egyszerű dróthálón forralunk, a háló likacsai közt nagyon forró levegő emelkedik fel a lombik oldala mellett, mely a lombiknak folyadéktól nem ért részeit magas hőfokra hevíti, úgy hogy a forrás közben odakerülő  $\text{KMnO}_4$  részecskék feltétlenül elbomlanak. Kísérleteim csak akkor kezdtek teljesen állandó eredményeket szolgáltatóni, mikor a lombikot azbeszten kezdtem melegíteni.

Ha a forrás közben levált csapadékról az oldatot leszűrjük, melegen nem tanácsos kénsavval megsavanyítani, mert a meleg, savanyú permanganát-oldatok bomlanak. Tehát vagy lehűtjük az oldatot és csak aztán elegyítjük hozzá a  $25\text{ cm}^3$  1·067 fajsúlyú kénsavat, vagy pedig a meleg oldathoz először kis feleslegben oxálsavat öntünk s rögtön ezután savanyítjuk meg. Némi gyakorlattal a leszűrt oldat színének intenzitásából is megállapítható, hogy mennyi oxálsavra van szükség, hogy ne legyen túlságos feleslegben, a mi különben csupán a visszatitrálást teszi hosszadalmasabbá, különben nem hátrányos.

Az eljárás kidolgozásakor a folytonos mérések elkerülése végett, melyek ily kis mennyiségeknél — s a hol már 0·0001 g.-nyi méréshiba is 0·43  $\text{cm}^3$ -nyi hihát okoz az elhasznált permanganát-oldat mennyiségében és a súlymérés semmivel sem pontosabb, mint a hitelesített pipettákkal való mérés, vizes oldatból indultam ki, annál is inkább, mert a szilárd anyag lemérése durva hibákat okozott volna. A cumarinból nagyobb mennyiségű oldatot állítottam elő.

Példa okáért itt közlök egy ilyen kísérletsorozatot:

A lemért cumarin súlya grammokban	Tényleg fogyasztott	Számítás- szerinti	Eltérés az elméletitől	Eltérés a javító kísérlet levonása után
	<sup>1</sup> / <sub>10</sub> normal permanganat			
	k ö b c z e n t i m é t e r e k b e n			
Javító kísérlet 25 cm <sup>3</sup> ZnSO <sub>4</sub> + 25 cm <sup>3</sup> KMnO <sub>4</sub> -tal fogyaszt 0·15 cm <sup>3</sup> <sup>n</sup> / <sub>10</sub> KMnO <sub>4</sub> -ot				
0·0005	2·24	2·17	+ 0·07	— 0·08
0·001	4·29	4·34	— 0·05	— 0·20
0·0015	6·33	6·50	— 0·17	— 0·32
0·002	8·40	8·67	— 0·27	— 0·42
0·0025	10·48	10·84	— 0·36	— 0·51
0·003	12·57	13·01	— 0·44	— 0·59
0·0035	14·61	15·18	— 0·57	— 0·72
0·004	16·69	17·35	— 0·66	— 0·81
0·0045	18·79	19·51	— 0·72	— 0·87
0·005	20·84	21·68	— 0·84	— 0·99



A lemért cumarin súlya grammokban	Tényleg fogyasztott	Számítás- szerinti	Eltérés az elméletitől	Eltérés a javító kísérlet levonása után
	$\frac{1}{10}$ normal permanganát			
	köbcentiméterekben			
Javító kísérlet $50 \text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 + 50 \text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -tal fogyaszt $0.21 \text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ -ot				
0.0055	22.96	23.85	— 0.89	— 1.10
0.006	24.99	26.02	— 1.03	— 1.24
0.0065	27.08	28.19	— 1.11	— 1.32
0.007	29.17	30.36	— 1.19	— 1.40
0.0075	31.24	32.52	— 1.28	— 1.49
0.008	33.28	34.69	— 1.41	— 1.62
0.0085	35.35	36.86	— 1.51	— 1.72
0.009	37.41	39.03	— 1.62	— 1.83
0.0095	39.53	41.20	— 1.67	— 1.88
0.01	41.57	43.36	— 1.79	— 2.00

E kísérletekből világosan kitűnik, hogy minden 0.005 g. cumarin a számoltnál éppen  $0.1 \text{ cm}^3$ -rel kevesebb  $\frac{1}{10}$  normál káliumpermanganát-oldatot használ el, vagyis a számított értéknek pontosan  $95.39\%$ -át; ez annyit jelent, mintha a kísérletekre használt Kahlbaum-féle cumarin csak  $95.39\%$  cumarint tartalmazna, a többi pedig víz, vagy egyéb oxidálhatatlan anyag volna.

Azt, hogy a cumarinban számbavehető mennyiségű víz nincs, következik abból, hogy 2.5 g. finom poralakú cumarin exsiccatorban, kénsav fölött 15 és fél óra alatt csak  $0.04\%$ -nyi, további 5 óra alatt még  $0.008\%$ -nyi, összesen  $0.048\%$ -nyi súlyt veszített, de ebben már organikus anyag is volt, mert a kezdetben teljesen tiszta kénsav, a szárítás végén már gyengén barnára színeződött. Mondjuk azonban, hogy a cumarin finom elosztása ellenére is, kénsav fölött nem veszti el nedvességét. Ennek lehetőségét méltányolva egy másik részlet cumarint, lemeretlenül, vízgőzzel hevítendő szárítószekrényben 2 óra hosszat szárítottam, miközben a cumarin (már  $69^\circ$ -on) megolvadt s így nedvessége annál könnyebben elszállhatott volna. Az exsiccatorban lehűlt anyag permanganát-fogyasztása azonban ugyanaz maradt, mint szárítás előtt volt.

Hátra volt még meggyőződni, vajjon nem egyéb anyagok szennyezik-e a cumarint? Ezért elég nagy mennyiségű cumarint tiszta éterből (tekintet nélkül a nyeredék nagyságára) kétszer átkristályosítottam s a finoman kivált kristályokat csökkentett nyomás alatt exsiccatorban, kénsav fölött szárítottam. Az ily módon előállított anyag permanganát-fogyasztása sem mutatott semmi különbséget. Különbö az olvadáspontnak teljesen helyes volta is kizárja, hogy ez az anyag  $5\%$  szennyezést tartalmazott volna, mint a mennyit a számított permanganát-fogyasztástól való eltérés jelezne. A cumarin tisztaságát bizonyítja, hogy egészen más czégtől beszerzett tiszta cumarin teljesen ugyanazokat az eredményeket adta, mint a Kahlbaum-féle.

Mint hogy a cumarin nem hibás, nem okoztatott, még csak arról kellett meggyőződni, hogy vajjon a beállításra használt Kahlbaum-féle analízisekre készült oxálsav nem eredményezi-e a permanganát titerének a helyesnél alacsonyabb értékét? E végből párvonalas titermeghatározásokat végeztem a Kahlbaum- és a Merck-féle tiszta oxálsavval, továbbá Merck-féle tiszta ferroammoniumsulfáttal, s végül Merck-féle tiszta oxálsavból és tiszta



$\text{Na}_2\text{CO}_3$ -ból előállított nátriumoxaláttal, melyet kétszer vízből és egyszer alkoholból kristályosítottam és  $230^\circ$ -on szárítottam, melyet a legmegbízhatóbb titermérő szernek ismernek. Több meghatározás középtételei a következő faktorokat adják a káliumpermanganátoldatra nézve:

K a h l b a u m-féle oxálsav szerint . . . . .	1·0074
M e r c k-féle oxálsav szerint . . . . .	1·0081
Nátriumoxálat szerint . . . . .	1·0077
M e r c k-féle ferroammoniumsulfát szerint . . . . .	1·0057

Látható, hogy a M e r c k-féle ferroammoniumsulfát szolgáltatja eredmény a másik hárométól a harmadik tizedesben körülbelül 2 egységgel eltér, a két-féle oxálsavval és a nátriumoxaláttal talált értékek nagyon közeliek. Ha a nátriumoxaláttal talált értéket fogadjuk el helyesnek, akkor a K a h l b a u m-féle oxálsav, melylyel rendesen a títret állítottam be, minden  $100\text{ cm}^3$  permanganátnál csupán  $0\cdot03\text{ cm}^3$ -rel ad kisebb értéket a helyesnél, tehát  $0\cdot01\text{ g.}$  cumarinna ez a hiba csupán  $0\cdot013\text{ cm}^3$  lenne, holott  $0\cdot01\text{ g.}$  cumarinna a valóságos eltérés már  $2\cdot0\text{ cm}^3$ .

Ezekből világos, hogy az ismertetett cumarinmeghatározási módszer a cumarinna csak  $95\cdot39\%$ -át adja meg és a közvetlenül kapott eredményeket még meg kell sokszorozni 100-zal és elosztani  $95\cdot39$ -del, hogy a teljesen helyes eredményt kapjuk meg. Avagy a kapott eredményt  $1\cdot04835$  faktossal kell megsokszoroznunk, hogy a teljes értékhez jussunk.

Ha tehát a cumarint zinksulfát jelenlétében közömbös oldatban káliumpermanganáttal oxidáljuk, a keletkezett zinkmanganit-csapadékról az oldatot leszűrjük s csupán a szüredékben levő bomlatlan káliummanganátot titráljuk vissza,  $1\text{ cg.}$  cumarinna szemben  $43\cdot365\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normál káliumpermanganát-oldatot kell felhasználni. A csapadék leszűréséhez azért is ragaszkodtam, mert ez által a felhasznált káliumpermanganát nagy mennyisége következtében aránylag kis cumarinmennyiségeket is pontosan határozhatunk meg. Ha azonban az oldatot a zinkmanganit-csapadékról nem szűrjük le, hanem a visszatitrálásnál annyi oxálsavat öntünk a megsavanyított folyadékhoz, hogy a csapadék is feloldódjék, akkor természetesen annival több oxálsav, illetve végeredményben annival kevesebb káliumpermanganát használódik fel, mint a mennyi oxálsav a cumarin oxidációja következtében levált zinkmanganit-csapadék feloldására kellett; ez az oxálsavmennyiség pedig egyenértékű azzal a különbséggel, mely a cumarinna közömbös és savanyú oldatban való oxidálására szükséges káliumpermanganát mennyisége között van, tehát ilyenkor az

$5\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2 + 38\text{KMnO}_4 + 57\text{H}_2\text{SO}_4 = 45\text{CO}_2 + 72\text{H}_2\text{O} + 19\text{K}_2\text{SO}_4 + 38\text{MnSO}_4$   
egyenlet értelmében  $0\cdot01\text{ g.}$  cumarin oxidálására végeredményben csak  $26\cdot02\text{ cm}^3\text{ }1/10$  normál permanganát használódik fel.

Egy ilyen értelemben kidolgozott eljárás az előbbinél egyszerűbb ugyan, mert nincs benne szűrés, de annival kevésbé pontos, hogy itt  $1\text{ cg.}$  cumarinna szemben csupán  $26\cdot02\text{ cm}^3$  káliumpermanganát szükséges.

Az eljárást teljesen úgy hajtjuk végre, mint a szűréssel kapcsolatos eljárásnál, csak hogy a forralás befejezte után a folyadékot mindjárt lehűtjük, megsavanyítjuk, főlöslleges oxálsavval elegyítjük, s az összes csapadék feloldódása után,  $60\text{--}70^\circ$ -on a főlöslleges oxálsavat káliumpermanganáttal visszatitráljuk. Ugyanígy járunk el a tájékoztató kísérlet megállapításakor is.



Ezt a módszert is 0·0005 g.-tól 0·01-ig dolgoztam ki, s egy kísérlet-sorozatot közlök:

A lemért cumarin súlya grammokban	Fogyasztott	Számított	Különbség	Eltérés a tájé- koztató kísérlet levonása után
	$\frac{1}{10}$ normal kalium permanganat			
	k ö b c z e n t i m é t e r e k b e n			
Tájékoztató kísérlet $25\text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 + 25\text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -tal fogyaszt $0\cdot15\text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ -ot				
0·001	2·71	2·60	+ 0·11	— 0·04
0·002	5·28	5·20	+ 0·08	— 0·07
0·003	7·85	7·81	+ 0·04	— 0·11
0·004	10·39	10·41	— 0·02	— 0·17
0·005	12·94	13·01	— 0·07	— 0·22
Tájékoztató kísérlet $50\text{ cm}^3 \text{ ZnSO}_4 + 50\text{ cm}^3 \text{ KMnO}_4$ -tal fogyaszt $0\cdot20\text{ cm}^3 \frac{n}{10} \text{ KMnO}_4$ -ot				
0·006	15·56	15·61	— 0·05	— 0·25
0·007	18·14	18·21	— 0·07	— 0·27
0·008	20·72	20·82	— 0·10	— 0·30
0·009	23·24	23·42	— 0·18	— 0·38
0·01	25·81	26·02	— 0·21	— 0·41

E kísérletekből is látszik, hogy a fogyasztott káliumpermanganát a szűrés nélkül sem egyenlő egészen a számított értékkel, bár sokkal közelebb jár hozzá, mint a szűréses eljárásnál. És pedig itten minden egyes 0·001 g.-nyi cumarin 0·04  $\text{cm}^3$ -rel kevesebb  $\frac{1}{10}$  normál permanganátot fogyaszt, mint számítás szerint kellene, vagyis az elméletinek  $98\cdot46\%$ -át. Itt tehát a közvetlenül kapott eredményeket  $1\cdot01\cdot62$ -el kell sokszorozni, hogy a helyes értéket kapjuk.

Következő titrálásokat mind a szűréses módszerrel végeztem.

(Vége következik.)

## Szerves chemia.

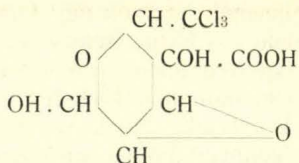
Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

**A cyanursav új előállítási módja carbamidból.** R. von Walther. Ha 10 g. carbamidot 20 g. teljesen víztől mentes  $\text{ZnCl}_2$ -dal, olajfürdőn  $220^\circ$ -ra hevítünk s azután a kihűlt olvasztékot híg HCl-vel megbontjuk, a cyanursav kristályos tömeg alakjában leválik s forró vízből átkristályosítható. Hozadék:  $62\%$ .  
(*Jour. f. pract. Chemie*, 79. 126—128.)

**Borthiocyanat.** Cocksedge Herbert Edwin. Szerző bőrbromidból, melyet az elméletileg szükségelt mennyiség kétszeresében alkalmazott és teljesen száraz thiocyanezüstből ezeknek összerázása útján borthiocyanatot  $\text{B}(\text{SCN})_3$  kapott, melyet az egymásra ható anyagok keverékéből hideg benzollal oldott ki, az oldószer levegőárammal eltávolítható. A thiocyanbőrvegyület rövid rhombos kristályokat, benzolból kristályosítva pedig néha még sugárszerűen csoportosuló tüket is alkot; B u n s e n-féle lámpa lángjában bórnitrogenné ég el. Benzolos oldata, benzolban oldott anilin oldatával phenylthiocarbamiddá alakul  $[\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{S}]$ .  
(*Proc. Chem. Soc.* 24. 270.)



**A chloralsavakról.** Hanriot. A chloralozák káliumpermanganattal és kénsavval vagy 1·2 f. s. salétomsavval chloralsavakká oxidálhatók, melyeknek szerkezetét a



képlet fejezi ki. E vegyületek  $\text{ZnCl}_2$ -del és acetylchloriddal nem acetylezhetők, hanem laktonokká alakulnak, melyek alkalifémhydroxid hatására a savaknak megfelelő sókká alakíthatók. A közlemény az előállított savakat részletesen ismerteti.  
(*Compt. rend.* 148. 487—489.)

**Az anyarozsról.** Vahlen E. A szerző által az anyarozsban talált clavin a további vizsgálat alkalmával a leucin és a  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$  bázis vegyületének bizonyult. Ez utóbbi prizmák, vagy lapok alakjában kristályosodik, 258—260°-on olvad, szállasztható; vizes oldata közömbös kénhatású, a szokásos kémszerekkel nem létesít csapadékot.

(*Arch. f. exp. Path. u. Pharm.* 60. 42—75.)

**Eljárás ketonsulfoxylatok előállítására.** Az aceton- vagy methyl-aethylketonnak bisulfitekkel, hydrosulfitekkel, vagy kénessavval való elegyét mérsékelt hőfokon, vagy hidegen redukáló szerek hatásának teszik ki. Megkülönböztethetők a formaldehydsulfoxylatoktól az által, hogy kevésbbé állandók, mint az utóbbiak és hogy az indigósulfosavoldatot már a hidegben redukálják.  
(207,846. sz. német szabadalom.)

**Az aromás nitró- és nitrosószármazékok oxidációjáról ammoniumpersulfáttal.** Seyewetz A. és Poizat L. Az ammoniumpersulfát közömbös savanyú, vagy lúgos vizes oldatban sok nitró- és nitrosószármazékot oxidál hydrogécyanidképződéssel. Az utóbb említett vegyület különösen akkor keletkezik nagy mennyiségben, ha oly aromás nitró- és nitrosószármazékokat oxidálnak, melyeknek p. vagy o. helyzete szabad, nagy phenolcsoporttal van helyettesítve. A hydrogécyanid nagyobb mennyiségben keletkezik olyan vegyületek oxidálásakor, melyeknek molekulájában több nitrocsoport van.  
(*Compt. rend.* 148. 1110—1113.)

**A glutaminsav és asparaginsav oxidálás a hydrogenperoxiddal.** Dakin H. D. A glutaminsav ily módon oxidálva széndioxid és ammonia fejlődése közben borostyánkőssavvá alakul át, míg az asparaginsav szénsavvá, aldehiddé, eczet- és hűgysavvá s malonsavvá alakul.

(*Jour. of Biol. Chem.* 5., 409—411.)

**A szabályos butinról s néhány származékáról.** Dupont Georges. Szerző szerint a butin Bruylants módszerénél (KOH behatása  $\alpha$ -dichlorbutanra) sokkal kényelmesebben s jobb eredménynyel állítható elő, ha szabályos butylalkoholból indulnak ki; ebből Sendereus módszere szerint timfölddel vizet vonnak el, a képződött butylent brómban elnyeletik, s a keletkezett butylenbromidot visszafolyásra állított hűtővel 180°-on kevés alkohol jelenlétében száraz KOH hatásának teszik ki, mikor a könnyen illanó butin ledesztillálódva összegyűjthető. A közlemény a szabályos butylalkohol előállítását, valamint a megvizsgált butinszármazékokat részletesen ismerteti.

(*Compt. rend.* 148., 1522—1524.)



**A thioformamidról.** Willstätter Richard és Wirth Theodor. Formamidot phosphorpentasulfiddal kénezve, olajszerű termék keletkezik, mely a thioformamid reakciót mutatja ugyan, azonban körülbelül 20%-al kevesebb káliumot tartalmaz a káliuménál. Szerzők úgy találták, hogy a thioformamid tiszta állapotban előállítható hidratja segítségével, mely vízben nehezen oldható, azonban az oxigénvegyülettel ellentétben vizes oldatából éterrel kioldható s ekként a formamidtól mennyiségileg elválasztható. A víztől mentes thioformamid akkor keletkezik, ha a hidrat éteres oldatára  $P_2O_5$  hat.

Sósavval éppen oly könnyen bomló sóvá egyesül, mint a mely bomlékony maga a thioformamid. Tautomer-vegyület a  $H.C(SH):NH$  és  $H.CS.NH_2$  képletek fogalmában, lakmuszszal szemben savi hatású, s vele mindama szintézisek fogatosíthatók, a melyeket eddig a homolog thiozursavak amidjaival állítottak elő. A thioformamid bomlásának vizsgálatánál szerzők különösen arra ügyeltek, hogy nem keletkezik-e abból a  $H.CS.NH_2 = NH_3 + CS$  egyenletnek megfelelően szénmonosulfid, s úgy találták, hogy nem keletkezik. Hevítéskor a thioformamidból nagy molekulájú kéntartalmú vegyületek,  $H_2S$  és  $HCN$  keletkeznek, és pedig az utóbbi dimolekuláris alakjában, mint iminoformylcyanid. Utóbbi még nagyobb mennyiségben keletkezik, ha a thioformamidhidrátot csökkentett nyomás alatt melegítik.

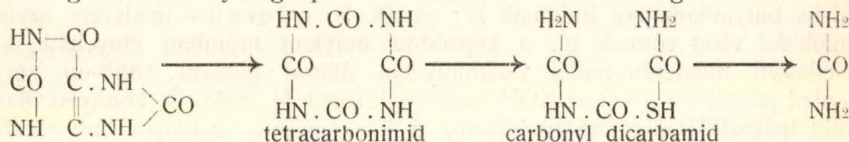
A thiohangyasav másodrendű alkylamidjeit szintén előállították. Ezek közül a thioformidialphyl- és diaryldiamidok nagyon állandó vegyületek, melyek sokat nem létesítenek,  $(CH_3)_3J$ -vel pedig jól kristályosodó, de könnyen bomló vegyületeket keletkeztetnek, melyekben az alkylhalogenid valószínűleg kénhez van kötve. Részletek az eredeti közleményben.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42., 1908—1922.)

**A Hofmann-Curtius-féle, Beckmann-féle és a benzylsavátalakulásról.** Schroeter G. Azok a chemiai folyamatok, a melyek a molekulán belüli atomeltolódásokat előidézik, illetve kísérik, ez idő szerint még nincsenek teljesen megvilágítva. Ez okból szerző arra törekedett, hogy megállapíthassa: feltételezhető-e a különböző átalakulásoknál valamely párhuzamos folyamat? Vizsgálatai, melyeket a fentemlített átalakulások miatt végzett, arra a következtetésre juttatták, hogy azoknál mint lényegileg azonos közbeeső termékek az egy vegyértékű nitrogén áll, a két vegyértékű szénatom vegyületeinek keletkezését kell feltételezni, melyek azután a szabad vegyértékek kiegyenlítésére irányuló törekvésükkel bizonyos atomok eltolódását idézik elő.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42., 2336—2349.)

**Carbonylcarbonid, mint a húgysav oxidálási terméke.** Alfred Schittenhelm és Karl Wiener. Mikor a szerzők a húgysavat hidrogénperoxiddal oxidálták Scholtz szerint (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34., 4130 l.), a tetracarbonimid mellett mint közbeeső terméket a carbonyldicarbamidot is le tudták választani, miből arra következtettek, hogy a húgysav megbontása a hidrogénperoxid hatására a következőleg történik:



(Zeitschr. f. physiol. Chem. 62., 100—106.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszký**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyfoky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ethő gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.



- Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.
- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.
- A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pótcímjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Océanografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.
- Róna,** A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színek táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.

- Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- 'Sigmund,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.
- Szádeczky,** A zempleni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktiv viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizenharmadik évfolyamának 6. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátrálékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczimzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmund Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műgyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendő be és ugyanoda küldendő a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, felhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. JULIUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 7. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTÓL**

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



# TARTALOM.

	Oldal
A réz mennyiségi meghatározása nátrium hypophosphittal. Irta: <i>Dr. Windisch Rikárd</i> .....	97
A glükovanillinsav és a glükoparaoxybenzoésav szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> .....	103
A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban. Irta: <i>Obermayer Ernő</i> .....	107

## CHEMIA HALADÁSA.

### SZERVES CHEMIA.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

Új eljárás ammonrhodanát és thiocarbonid előállítására .....	110
Új módszer az acylazoarylek előállítására. — Eljárás alkalifémformiat előállítására. — A papaverin szintézise .....	111
Eljárás indal előállítására. — Az aldehidek és ketonok újabb általános érvényű reakciójáról. — Eljárás szerves dithiosavak (carbothiosavak) előállítására. — Eljárás a nyolcz helyzetben helyettesített xanthin-, illetőleg guaninszármazékok előállítására. — A nitrobenzol sajátos keletkezéséről m. dinitrobenzoból .....	112

### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> .....	241—256
---	---------

## Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztéssel; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik min-  
den hónap 15-kén  
legalább is 1 nagy  
nyolczadrét ivnyi  
tartalommal és  
1 ivnyi mellék-  
lettel, ábrákkal.

MAGYAR  
**CHEMIAI FOLYÓIRAT**  
HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a  
társulat tagjai és  
a Term. Közlöny  
előfizetői 6 K.-ért  
kapják; nem ta-  
gok részére elő-  
fizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. JULIUS.

7. FÜZET.

## A réz mennyiségi meghatározása nátrium hypo- phosphittal.<sup>1</sup>

Irta: Dr. Windisch Rikárd.

Würtz már 1868 előtt megfigyelte a cuprioldatok és a  $\text{H}_3\text{PO}_2$  között végbemenő kémhatást. Ugyancsak ő állapította meg, hogy a cuprisók oldataiból ez a sav 70 C°-os rézhidrogént választ le, mely főzéskor hidrogén fejlődése mellett fémrézzé bomlik. Ez a sajátság W. Gibbs szerint a réz mennyiségének meghatározására felhasználható, mert szerinte a réz kiválása teljes. Chauvenet szerint a réz szulfát-alakjában legyen jelen, a redukálendő oldat pedig legyen gyengén savanyú. A réz leválása szerinte is teljes. Mawrow és Muthmann felhasználták a  $\text{H}_3\text{PO}_2$ -ot, hogy a rezet elválasszák a zinktől és a cadmiumtól. Szerintük is teljesen leválik a réz. Bougault, a ki a  $\text{H}_3\text{PO}_2$  katalites oxidációját réz hatására tanulmányozta, azt találta, hogy a kiváló csapadék forraláskor nagyon tiszta kristályos rézzé változik. P. B. Dallimore 1909-ben ajánlotta ez eljárást a rézgálicz réztartalmának mennyiségi meghatározására. A kiváltott rezet hevítés által oxiddá változtatja és leméri. Az eljárást pontosnak és gyorsan végrehajthatónak mondja.

Konninck tankönyvében e módszer felülvizsgálatát ajánlja.

Dallimore közleménye nyomán határoztam el magamat e módszer felülvizsgálatára.

I. Elsőben minőségi kísérleteket végeztem. Hypophosphorossav helyett e sav nátriumsóját használtam és mindenekelőtt azt óhajtottam megállapítani, hogy vajjon a  $\text{CuSO}_4$ -ot teljesen redukálja-e a  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  oldata. E kísérleteket különböző töménységű oldatokkal, különböző főzési idővel végeztem. Kísérleteimhez 5%-os  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -oldatot használtam. E készítmény ismeretlen származású és „chemice purum” jelzésű volt. Azonban nyomokban volt benne vas, mely egyenlőtlenül volt eloszolva. A  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -oldat literenkint 200 g-ot tartalmazott. A kénsav 1 : 5 arány-

<sup>1</sup> Előadta a chemia-ásványtani szakosztálynak 1912. május 28-án tartott ülésén.



ban volt lepárolt vízzel higítva. Kitünt számos kísérletből, hogy az oldat  $50\text{ cm}^3$ -e,  $3\text{ cm}^3$  kénsavval megsavanyítva és  $10\text{ cm}^3\text{ NaH}_2\text{PO}_2$ -oldattal melegítve, 10 percz alatt teljesen redukálható. A szüredék víztiszta volt és se ammoniával, se káliumferrocyanid-oldattal rézreakciót nem adott.

Melegítés nélkül lomhán indul meg a redukálás s hosszabb ideig tartó állás után sem teljes. Magasabb hőmérsékleten is, ha szabad sav nincsen jelen, lassan indul meg a hatás. 5 g. kristályos rézsulfát  $50\text{ cm}^3$  vízben oldva,  $20\text{ cm}^3\text{ NaH}_2\text{PO}_2$ -oldattal *szabad sav nélkül* melegítve, még 5 percz múlva is kékszínű volt. Ekkor megkezdődött a redukálás s teljes volt. A szüredék réztől mentes volt. Ha a rézoldat gyengén savanyú kémhatású, akkor a redukálás könnyebb és gyorsabb.

Az 5%-os oldatból négy  $50\text{ cm}^3$ -es részletet  $3\text{ cm}^3$  kénsavval és  $10\text{ cm}^3\text{ NaH}_2\text{PO}_2$ -oldattal elegyítettem s 10 perczig melegítettem, illetve forraltam. A csapadékot *rögtön* leszűrtem, ülepítve a szűrőn, forró vízzel kimostam és lemért porcellántégelyben  $\text{CuO}$ -dá változtattam. Állandó súly 60—70 perczig tartó hevítés után következik be. A lemért  $\text{CuO}$  súlya 0.7811, 0.7821, 0.7824, 0.7859 g. volt. Az átlagos  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ -tartalom ebből az értékből kiszámítva 98.54%.

II. *Mennyiségi kísérletek.* Az említett nyomokban vasat tartalmazó kristályos rézsulfátból kiválogattam szép nagy, kékszínű kristályokat s ezekből 80 g-ot feloldottam 1 literre. Ez oldat  $50\text{ cm}^3$ -e  $3\text{ cm}^3$  kénsavval és  $15\text{ cm}^3\text{ NaH}_2\text{PO}_2$ -oldattal elegyítve és melegítve, illetve főzve is, 10 percz alatt teljesen redukálódott. A szüredék réztől mentes volt. Az oldat  $50\text{ cm}^3$ -es részleteivel 16 mennyiségi meghatározást végeztem tökéletesen úgy, mint a hogy a megelőzőket is végeztem. A lemért  $\text{CuO}$  mennyisége volt: legtöbb 1.2648 g., a legkevesebb 1.2577 g. Mind a 16 meghatározás átlagából a  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  98.85%-os volt. a) A megelőző (II.) kísérlethez használt kristályos rézgáliczból 100 g-ot oldottam  $1000\text{ cm}^3$ -re.  $50\text{ cm}^3$ -t  $3\text{ cm}^3$  kénsavval és  $20\text{ cm}^3\text{ NaH}_2\text{PO}_2$ -oldattal melegítve, 10 percz alatt redukálódott. A csapadék kimosását methyloorange-oldattal ellenőriztem. Ennek az oldatnak  $50\text{ cm}^3$ -es részleteivel 16 mennyiségi meghatározást végeztem. A lemért  $\text{CuO}$  mennyisége volt: legtöbb 1.5698 g., legkevesebb 1.5583 g. Az összes adatok átlagából a  $\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$  98.52%-osnak találtam.

E kísérletek tájékoztató kísérletek voltak. b) Az előző kísérleteknél felhasznált rézsulfátból, átkristályosítás útján, három részletet készítettem.  $\frac{1}{4}\text{ kg}$ -ot  $400\text{ cm}^3$  vízben melegítve oldottam és ezt az oldatot beleszűrtem  $400\text{ cm}^3$  95%-os borszeszbe. A kristályos lisztet szűrőn összegyűjtöttem és a folyadék lecsepegése után, egy óras időközökben, három ízben,  $100\text{ cm}^3$  borszeszszel kimostam és szűrőpapir között megszáritottam (A). Megfelelő mennyiségű kristályos rézsulfáttal hidegen



telített oldatot készítettem, s ezt papirosan leszűrve, kristályosítottam (B). Az oldatlanul maradt kristályokat vízben oldottam, szűrtem és kristályosítottam (C).

Mindhárom (A, B, C) rézsulfátból lemértem pontosan 100—100 g.-ot és 1000 cm<sup>3</sup>-re oldottam. Minden egyes oldatból 50—50 cm<sup>3</sup>-rel 16 mennyiségi meghatározást végeztem tökéletesen úgy mint az a) kísérletnél. Az egyes csapadékokat, szűrővel együtt, lemért kvarcztégelyekben CuO-á oxidáltam. Állandó súlyt 120—135 perczig tartó hevítés után értem el. Az átkristályosított rézsulfátok mindegyike tartalmazott vasat. Mindegyik kristályvíztartalmát (párvonalas meghatározások) meghatároztam. A számított kristályvíztartalom (molekulasúly 250·35) 35·9816<sup>0</sup>/. A meghatározott ennél csekélyebb volt, miért is a feloldott rézsulfátok 100 g-ja egyenlő volt 100·4008, 100·5607, 100·092 g. CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>-val. Egy meghatározáshoz tehát valamivel több mint 5·0 g. kristályos rézsulfátot használtam.

A lemért CuO mennyisége volt:

A)	legkevesebb	1·5722 g.,	legtöbb	1·5851 g.,	különbség	0·0129 g.
B)	"	1·5721 "	"	1·5872 "	"	0·0151 "
C)	"	1·5609 "	"	1·5819 "	"	0·0210 "

Az összes meghatározások átlagából számítva, az A), B), C) rézgáliczok kristályosra átszámítva **98·79, 99·15, 98·82**<sup>0</sup>/-osak voltak.

c) A b) kísérlet alkalmával kapott lemért CuO-részleteket összegyűjtöttem, kénsavban feloldottam és megszűrve, kristályosítottam. Rézsulfát D). Ebből is 100 g.-ot oldottam fel 1000 cm<sup>3</sup>-re. Minthogy kristályvíztartalma 36·5885<sup>0</sup>/% volt, a feloldott mennyiség 99·0535 g. kristályos rézsulfátéval egyenlő. Ezzel az oldattal ismét 16 mennyiségi meghatározást végeztem, 50—50 cm<sup>3</sup>-t véve egy vizsgálathoz. A lemért CuO mennyisége volt: legkevesebb 1·5458 g., legtöbb 1·5670 g. Ezek különbsége 0·0212 g. Az összes meghatározások átlagából számítva a D) rézsulfát **99·04**<sup>0</sup>/-os (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O).

### III. Változó mennyiségű ferrosulfátot tartalmazó rézsulfátok vizsgálata.

A II. alatt felemlített kísérletnél használt rézsulfátból mintegy 300 g.-ot szemecskéztem. Másrészt készítettem ferrosulfátot, melynek oldatát borszeszbe szűrtem s az így keletkezett kristálylisztet szűrőpapiros között megszáritottam. A szemecskézett rézsulfátból pontosan lemértem 99, 95, 90 g.-ot nemkülönben 1, 5, 10 g. ferrosulfátot és az összetartozó részletekből, külön-külön 1000 cm<sup>3</sup> oldatot készítettem. A c) kísérlethez készített D) rézsulfátból 50 g.-ot, 50 g. ferrosulfátból szintén 1000 cm<sup>3</sup> oldatot készítettem. Így volt négy olyan 10<sup>0</sup>/-os rézsulfátoldatom, melyekben 1, 5, 10 és 50<sup>0</sup>/% ferrosulfát volt. A 75<sup>0</sup>/% ferrosulfátot tartalmazó rézsulfát úgy készült (már nem volt elég ferrosulfátom készletben), hogy 50 g. ferrosulfátot és 11·66 g. D) jelzésű rézsulfátot feloldottam 1000 cm<sup>3</sup>-re.



Eme rézsulfátok mindegyikében, a már ismertetett módon, az oldat 50—50 cm<sup>3</sup>-ével 16 mennyiségi meghatározást végeztem. A mosóvíz lecsepegése után megtöltöttem a szűrőt két izben 95%-os borszeszszel s így kiszorítottam a vizet.

A további eljárás a szokásos volt, végezetül lemértem a CuO-ot.

A talált CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 98·17, 94·19, 89·43, 49·64 és 24·59% volt az 1, 5, 10, 50 és 75% ferrosulfátot tartalmazó rézsulfátokban. A kristályos rézsulfát, melyből az első három (1, 5, 10%-os) elegy készült, 36 mennyiségi meghatározás átlagaként 98·64%-ot találtam. Ebből számítva az említett elegyek rézsulfáttartalma a következő: 97·65, 93·71, 88·78%. Valóban többet találtam 0·52, 0·48, 0·65%-al. A talált többet CuO-ban kifejezve 0·165, 0·152, 0·206%. Az a rézsulfát, a melylyel a másik két elegy (50 és 75% FeSO<sub>4</sub>) készült, 16 mennyiségi meghatározás alapján 99·04%-osnak bizonyult. A ferrosulfáttartalmú rézsulfát számított kristályos rézsulfáttartalma tehát 49·52, illetőleg 24·76%. Valóban találtam az elsőnél 0·12%-kal többet, az utóbbinál 0·17%-kal kevesebbet. E különbség CuO-ban kifejezve + 0·038%, — 0·053%.

A számított és a kísérletileg talált CuO százaléktartalom különbsége négy esetben nagyobb (legkisebb 0·038%, legnagyobb 0·206%), egy esetben kisebb volt (0·053%).

Merc k-féle teljesen tiszta és vastól mentes rézsulfátban, a már többször említett eljárással, két kísérletsorozatban megállapítottam a CuO-tartalmat. Ez számítva 31·78%. Kísérletileg találtam 16—16 meghatározás átlagában a) 31·61%-ot, b) 31·57%-ot.

A számított és a talált CuO-mennyiség különbsége 0·17, illetve 0·21%. Minthogy a ferrosulfáttartalmú rézsulfát vizsgálatánál a számított és a talált CuO-mennyiség különbsége részben csekélyebb, részben nem nagyobb, mint az itt felemlített értékek, joggal következtethetjük, hogy az eljárás különböző mennyiségű ferrosulfát jelenléte esetén is használható.

IV. Mikor a megelőző kísérleteket befejeztem, megjelent Hanus és Soukup dolgozata, mely a réz meghatározását ugyane módszer szerint tárgyalja. Szerintök e módszer a réz pontos mennyiségi meghatározására *alkalmatlan*. Kísérleteiket nagyon híg oldatokkal végezték s a munkába vett réz mennyisége is nagyon csekély (0·10, 0·03, 0·073, 0·05 g.) volt. Dallimore kísérleteit is felülvizsgálták és erről megjegyezték, hogy a szüredékben mindig ki tudták mutatni a rezet hidrogén-sulfiddal. Alábbi kísérleteimet Hanus és Soukup dolgozatának elolvasása után végeztem.

Minőségi kísérleteimnél s egyebütt is szerzett tapasztalataim alapján szükségesnek nem tartottam az eddig közölt meghatározásoknál, hogy minden egyes esetben a szüredéket réz jelenlétére megvizsgáljam. Az



egyes meghatározások alkalmával a szüredékek minden egyes esetben víztiszták és átlátszók voltak.

Alábbi Merc k-féle „CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O pro analysi Fe frei“ minőségű rézsulfát mennyiségi vizsgálatakor minden egyes szüredékben rezet is kerestem.

E készítményből megfelelő mennyiséget szemecskéztem, jól összekevertem és kristályvíztartalmát meghatároztam. Minthogy az valamivel nagyobb volt a számítottnál, ebből a rézsulfátból 100·144, illetve 100·12 g. egyenlő volt 100 g. kristályos rézsulfátal. Ezeket a mennyiségeket külön-külön feloldottam megfelelő mennyiségű vízben, megsavanyítottam 60 cm<sup>3</sup> híg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-al és 1000 cm<sup>3</sup>-re hígítottam.

Eddigi kísérleteimhez több ízben hozattam NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-öt. A küldött só felváltva „chemice purum“ és „chemice purissimum“ jelzésű volt. Előbbi ára kilogrammonként 5·75, utóbbié 23 korona.

Eme kísérletek alkalmával megállapítani akartam azt is: vajjon a különböző minőségű redukáló anyag módosítja-e az eredményt.

A két 10%-os rézsulfátoldat mindegyikében 16—16 mennyiségi meghatározást végeztem, 50—50 cm<sup>3</sup>-t véve egy vizsgálathoz. Nyolcz meghatározást végeztem az egyik, ugyanannyit a másik kémszerrel (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>). A levált rezet minden esetben *azonnal leszűrtem* s ülepítve, forró vízzel kimostam. Munkába minden esetben két-két 50 cm<sup>3</sup>-es részletet használtam. Ezeket 10 perczig melegítettem és a melegítés kezdetétől számítva a csapadék *tökéletes kimosásáig*, a mint ezt ismételten pontosan megfigyeltem, 22, 21, 23, 22, 24, 23, 24 percz volt szükséges.

A réz oldata a redukáló kémszer oldatával együtt 70 cm<sup>3</sup> volt. Melegítés közben mintegy 20 cm<sup>3</sup> elpárolog. A csapadékról leszűrt folyadék tehát 50, néha valamivel több köbcentiméter. A Merc k-féle rézsulfátal készült első oldat vizsgálatánál külön-külön lombikokban gyűjtöttem a csapadékról leszűrt folyadékreszleteket, mosóvíz nélkül. Ezeket három kémcsőbe osztottam el 15—15—20 cm<sup>3</sup>-enként. Az egyik részletet H<sub>2</sub>S vízzel, a másikat ammoniával, a harmadikat, előzetes közömbösítés után, eczetsavval megsavanyítottam s ezután káliumferrocyanid-oldatával elegyítettem. Egyik esetben sem volt reakció; a *réz leválása* tehát *e 16 esetben teljes volt*. 8—8 meghatározás átlaga CuO-ra számítva volt az egyik minőségű NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-al **31·595%**, a másik minőségűvel **31·575%**. Ezek átlaga **31·585%** (a számított 31·78%).

Úgy látszik tehát mindegy, hogy milyen NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>-al végezzük a redukálást.

Az előző kísérletet teljesen azonos módon megismételtem. A különbség csak az volt, hogy a külön-külön összegyűjtött szüredéket kiváló gondnal és figyelemmel vizsgáltam H<sub>2</sub>S-dal, (H<sub>4</sub>N)OH-dal és káliumferrocyanidoldattal. E második kísérlet szüredékei közül hat nagyon gyenge reakciót adott



$\text{H}_2\text{S}$ -dal; *ammonióval egyik sem változott.* A káliumferrocyanid oldatával kapott reakció részben nem volt egészen határozott. Ama szüredékek közül, a melyek  $\text{H}_2\text{S}$ -dal gyenge reakciót adtak, kettő káliumferrocyanid oldatával rögtön nem változott meg, csupán csak a harmadik.  $2\frac{1}{2}$  óra eltelte után az első és a harmadik szüredékben leülepedett a jellegzetes színű csapadék. A másodikban kékes színű csapadék ülepedett le. Azok közül a szüredékek közül, a melyek  $\text{H}_2\text{S}$ -dal nem változtak, káliumferrocyanid oldatával 5, illetve 24 órai állás után *két esetben szintén csekély mennyiségű kékes színű csapadékot találtam.*

A Merck-féle rézsulfátból az első kísérletsorozat alkalmával 16 meghatározás átlaga szerint  $31\cdot585\%$  CuO-t találtam. A második kísérlet átlaga szerint — 16 meghatározás alapján —  $31\cdot60\%$  volt a CuO mennyisége. A  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  chemice purissimummal  $31\cdot63\%$ , a chemice purummal  $31\cdot57\%$  volt a CuO mennyisége.

A második kísérletnél a réz leválása nem volt teljes. Ezt ne tekintsük. Csak a valóban talált CuO-mennyiséget vegyük figyelembe és hasonlítsuk össze a számított CuO-tartalommal.

Az egyes meghatározások egymás között nagyon jól megegyeznek. Majd egy egész sorozatban az egyes meghatározások között levő különbségek csak a harmadik tizedesben tapasztalhatók. A  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  chemice purissimummal végzett meghatározásoknál 12, a másik készítménnyel végzeteknél 8 ilyen érték van. A tiszta kristályos rézgálicz számítva  **$31\cdot7835\%$**  CuO-t tartalmaz. Találtam  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  chemice purissimummal átlagban  $31\cdot6125\%$ -ot, chemice purummal  $31\cdot57\%$ -ot. 32 mennyiségi meghatározás közül 19 esetben  $31\cdot60\%$ , vagy ennél több volt a CuO. Az összes — 32 — meghatározások átlaga  $31\cdot5912\%$  CuO volt, mely érték  $0\cdot1923\%$ -kal kisebb, mint a számított.

Az irodalom tanúsága szerint a legpontosabb réz meghatározási eljárás az elektrolitikus. Classen chemiailag tiszta kristályos rézsulfátban 4—4 meghatározás átlagában ezen eljárás szerint CuO-ra számítva  $31\cdot6461$ , illetve  $31\cdot6114\%$ -ot talált. Adatai szerint a tiszta rézsulfát  $99\cdot59$ — $99\cdot46\%$ -os. Az elektrolitikus eljárással talált CuO-tartalom 8 meghatározás átlagában  $0\cdot1547\%$ -kal csekélyebb, a  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -eljárással talált 32 meghatározás átlagában  $0\cdot1923\%$ -kal csekélyebb a számított értéknél.

A  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  chemice purummal 16 mennyiségi meghatározást végeztem és 13 meghatározásnál  $31\cdot50\%$ , vagy ennél több CuO-t találtam. Ha eme meghatározások közül elhagyom azt, a melynél csak  $31\cdot33\%$  volt a CuO és 15 meghatározásból számítom ki az átlagot, akkor az nem  $31\cdot57\%$ , hanem  $31\cdot589\%$  CuO-t eredményez. Ezen az alapon kiszámítva 31 meghatározásból az átlagot, ez  **$31\cdot6007\%$**  s a valóban talált CuO-mennyiség  $0\cdot1828\%$ -kal csekélyebb, mint a számított.



A valóban talált  $\text{CuO}$  mennyiségének különbsége elektrolitikus eljárással és  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ -al meghatározva, kerek számban  $0.03\%$  ( $0.0281$ ).

Eme kísérleti adatok alapján e módszert a rézsulfát vizsgálatánál ajánlhatónak vélem. A kartársak szíves figyelmébe ajánlom e módszer felülvizsgálatát, úgy a mint azt az előző vizsgálatoknál is alkalmaztuk. Az erre vonatkozó tapasztalatok közlése is kívánatos.

Az eljárás előnyeit abban látom, hogy különös berendezéseket nem igényel. Jó átlagminta vizsgálata nehézségekbe nem ütközik, mert 50, illetve 100 g.-ot oldunk fel. Egy meghatározáshoz 5 g.-ot használunk, miáltal a kísérleti hiba sem sokszorozódik túlságos mértékben.

Az előzőekben kivonatossan közölt dolgozatot a földművelésügyi miniszter kiadásában megjelenő „Kísérletügyi Közlemények“ 1912. évi kötetében közlöm terjedelmesen.

## A glükovanillinsav és a glükoparaoxybenzoésav szintézise.<sup>1</sup>

Irta: *Mauthner Nándor.*

A glükozidsavak, melyek az aromás oxycarbonsavaktól származnak le, egyrészt a glükozidok oxidációjakor keletkeznek, másrészt pedig szabad állapotban is, különböző növényi anyagokban előfordulnak. Az első izben említett glükozidsavakhoz, a melyeket másodlagos módon a glükozidokból állítunk elő, tartozik a glükovanillinsav. E vegyületet Tiemann F. és Reimer C.<sup>2</sup> a coniferinnek oxidációja által létesítették. Ez a glükozidsav teljes hidroliziskor szőlőcukorra és vanillinsavra bomlik fel. Körner<sup>3</sup> a *Syringa vulgaris*ből elkülönített glükozidnak, a syringinnek oxidálásakor a glükosyringasavat különítette el, mely vegyületből hígított savak hatására glükóz és siringasav keletkezik. Szabad állapotban fordul elő Schnegans és Gerock<sup>4</sup> vizsgálatai szerint a *Betula lentá*-ban a gaultherin, mely hidroliziskor glükózra és salicylsav-methylészterre bomlik. Legutóbbi időben Feist<sup>5</sup> a gubacsot etherrel oldotta ki, midőn a glükogallussavat állította elő, mely vegyületet a hígított savak glükózra és gallussavra bontanak fel. Nierenstein-nak<sup>6</sup>

<sup>1</sup> A budapesti m. kir. tud.-egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Megjelent a Journ. f. pr. Ch. (2) 83, 556.

<sup>2</sup> Ber. 8, 515 (1875); Ber. 18, 1595 (1885).

<sup>3</sup> Gaz. chim. ital. 18, 210 (1888); Ber. 22. Ref. 106.

<sup>4</sup> A. ch. 232, 437; Tailleur C. r. 132, 1235; Bourquelot C. r. 122., 1002; Kremere u. James C. 98, 991.

<sup>5</sup> Chem. Ztg. 32, 918 (1908).

<sup>6</sup> Ber. 43, 1267 (1910).



a különböző növényekben előforduló ellagénscsersavat sikerült kristályos állapotban leválasztania és hidroliziskor e termékből luteosavat és két molekula szőlőcukrot talált. Még más glükozidsavakat is találunk az irodalomban felemlítve, de ezeknek egységes volta és szerkezete bizonytalan, miért a fentebbi összeállításban nem soroltam fel.

Rövid ideje, hogy a glükozidsavak szintézisét megkezdtem<sup>1</sup> és sikerült a glükosyringasavnak, mint az első aromás oxycarbonsavtól leszármazó glükozidsavnak szintézisét létesítenem. Az itt követett eljárást újabban további esetekben is kipróbáltam és e munkám tárgya a glükovanillinsavnak, mint a glükoparaoxybenzoésavnak szintézise. A glükovanillinsavnak szintézise céljából a vanillinsavmethylesterből indultam ki, mely vegyületet Michael eljárása szerint kondenzáltam a szőlőcukorral. A vanillinsavmethylesternek kondenzációját úgy végeztem, hogy e savészter lúgos oldatát az acetobromglükóz étheres oldatával hosszabb ideig közönséges hőmérsékleten összeráztam, miáltal a nagyon szépen kristályosodó tetraacetylglükovanillinsavmethylester keletkezett. Ezt a tetraacetyl származékot aképpen szappanosíthatjuk el, hogy hosszabb ideig közönséges hőmérsékleten híg baryumhydroxydoldattal rázzuk össze, miáltal nemcsak a négy acetylgyök, hanem a savészter methylegyöke is kiválik és glükovanillinsavvá alakul át. A szintézis útján előállított termék összes tulajdonságait azonosnak ismertem fel a Tiemann és Reimer<sup>2</sup> által a coniferin oxidálásakor talált glükovanillinsavéval és így ez a szintézis a fentebbi kutatóktól használt szerkezeti képletet beigazolta. Továbbá a paraoxybenzoésavmethylesternek az acetobromglükózzal való kondenzációja által a tetraacetylglükoparaoxybenzoésavmethylestert állítottam elő, mely utóbbi vegyületnek elszappanosítása által a glükoparaoxybenzoésavat kaptam. Ezt a glükozidsavat még nem észlelték a természetben, de miután most a szintézis útján létesített termék tulajdonságai ismeretesek, valamely természetes anyagban való esetleges előfordulásakor elkülönítését meg fogja könnyíteni.

#### Kísérleti rész.

##### *Tetraacetylglükovanillinsavmethylester.*

E vegyület előállításához szükséges vanillinsavat vízből többszöri kristályosítás által tisztítottam meg, majd víztől mentes methylealkohollal és sósavgázzal methyleterjévé alakítottam át. Az így kapott étert ezután desztilláltam és végül meleg ligroinból átkristályosítottam. A kondenzációt úgy végeztem, hogy a vanillinsavmethylester lúgos oldatát az

<sup>1</sup> Journ. f. prakt. Ch. (2), 872, 271 (1910); Mathematikai és Természettudományi Értesítő XXIX. k.

<sup>2</sup> Loc. cit.



acetobromglükóz éteres oldatával hosszabb ideig összeráztam, miközben a tetraacetylglükózid kristályokban kiválik.

A reakciót a következőképpen végeztem: 4 g. egészen tiszta vanillinsavmethylestert 1·2 g. nátriumhydroxidből és 60 cm<sup>3</sup> vízből készített nátronlúgban oldottam fel és 8 g. kristályos  $\beta$ -acetobromglükózból és 60 cm<sup>3</sup> éterben készült oldattal, 26 óra hosszat a rázógéppel erősen összeráztam. Több óra múlva a kondenzációs termék kezd kiválni és a reakció befejezte után, szűrőn, az oldattól elkülönítettem. A kristályokat először hígított nátronlúggal, majd vízzel jól kimostam. További tisztítás céljából a tetraacetylszármazékot methylalkoholból kristályosítottam át. Hozadék 1·2 g. A leszűrt reakciós folyadékot választótölcsérben az éthertől elkülönítettem és utóbbit többször híg nátronlúggal összeráztam. Az éteres oldatot szabadon párologtattam, miközben még 0·5 g. kevésbé tiszta kondenzációs termék keletkezett.

0·1670 g. anyag adott: 0·3289 g. CO<sub>2</sub>-t, 0·0847 g. H<sub>2</sub>O-t; C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>13</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 53·90%, H = 5·45%.

Kísérletileg talált értékek: C = 53·70%, H = 6·63%.

A tetraacetylglükovanillinsavmethylester methylalkoholból szép, színtelen tűkben válik ki, melyek 144—145 C°-on olvadnak meg. Az acetylszármazék nehezen oldódik hidegen éterben. E vegyület könnyen oldódik meleg benzolban és alkoholban. Ligroinban és petroleuméterben oldhatatlan.

#### *Glükovanillinsav.*

A tetraacetylglükovanillinsavmethylester elszappanosítása végett ezt az acetylszármazékot több órahosszat kell híg baryumhydroxidoldattal összerázni, miközben a carboxylgyök szintén elszappanosodik és a glükosidsav baryumsója alakjában oldódik fel. A fölös baryumhydroxidot széndioxiddal kiválasztottam és a glükozidsav baryumsóját, valamint a keletkezett baryumacetatot egyenértékű kénsavval közömbösítettem, midőn a szabad glükozidot az anyalúg lepárlása által kaptam meg.

Az elszappanosítást a következőképpen végeztem: 3 g. finomra porított tetraacetylglükovanillinsavmethylestert 12 g. baryumhydroxidből és 200 g. vízből készített oldattal 24 óra hosszat közönséges hőmérsékleten a rázógéppel jól összeráztam, az acetylszármazék lassanként feloldódott és a reakció befejezte után a fölös baryumhydroxidot széndioxiddal kiválasztottam. A baryumcarbonatot leszűrtem és hideg vízzel jól kimostam. A szüredékben a baryumsókat egyenértékű kénsavval szétbontottam, a baryumsulfátot P u k a l l-féle porcellánhenger segítségével az oldattól elkülönítettem. A szüredéket vákuumban 10 mm. nyomás alatt és 40 C°-on kis térfogatra pároltam be, miközben az oldat lehűlésekor a glükovanillinsav hosszú tűkben kiváltott. Hozadék 1·2 g. Az anyalúgból még további 0·3 g. kevésbé tiszta terméket



állítottam elő. A vegyületet tisztítása céljából meleg vízből kristályosítom át.

0.1950 g. anyag adott: 0.3627 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.0954 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t;  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 50.90\%$ ,  $\text{H} = 5.42\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 50.71\%$ ,  $\text{H} = 5.38\%$ .

A glükovanillinsav  $100^\circ$ -on szárítva a kristályvizet teljesen elveszíti és  $211\text{--}212^\circ\text{C}$ -on olvad meg. Összes tulajdonságait azonosnak ismertem fel a Tiemann és Reimer által a természetes glükovanillinsavon megfigyeltékkel és így a fentebbi kutatók által felállított szerkezeti képletet a szintézis is igazolta.

#### *Tetraacetylglükoparaoxybenzoésavmethylester.*

Kiindulási test gyanánt szükség van a paraoxybenzoésavra, mely vegyületet vízből többször átkristályosítottam, ezután pedig methylalkohollal és sósavgázzal methylesterre alakítottam át. Az észtert desztillálva benzolból átkristályosítottam. A kondenzációt a glükovanillinsavnál már ismertetett módon végeztem; a reakcióhoz alkalmazott anyagmennyiségek a következők: 4 g. paraoxybenzoésavmethylestert 1.5 g. nátriumhydroxidből és  $60\text{ cm}^3$  vízből készített nátronlúgban oldottam, 8 g. acetobromglükóz éteres ( $40\text{ cm}^3$ ) oldatával 24 óra hosszat a rázógéppel összeráztam. Reakció közben a tetraacetylglükoparaoxybenzoésavmethylester kristályokban kiválik, melyeket szűrés által elkülönítettem és előbb híg nátronlúggal, majd vízzel jól kimostam. További tisztítás céljából methylalkoholból kristályosítottam át. Hozadék 0.5 g.

0.1304 g. anyag adott: 0.2612 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.0645 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t;  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 54.76\%$ ,  $\text{H} = 5.39\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 54.69\%$ ,  $\text{H} = 5.48\%$ .

A tetraacetylszármazék methylalkoholból szintelen tűkben kristályosodik, melyek  $159\text{--}160^\circ\text{C}$ -on olvadnak meg. E vegyület könnyen oldódik meleg alkoholban és benzolban. Éterben hidegen nehezen oldódik. Ligroinban és petroleuméterben oldhatatlan.

#### *Glükoparaoxybenzoésav.*

A glükoparaoxybenzoésavmethylester elszappanosítása végett a vegyületből 3 g.-ot  $200\text{ cm}^3$   $6\%$ -os baryumhydroxidoldattal 26 óra hosszat a rázógépen összeráztam. A fölös baryumhydroxidot széndioxiddal kiválasztottam, a baryumcarbonatot leszűrtem és jól kimostam. A szüredéket hígított kénsavval hidegen közömbösítettem és a kiváltott baryumsulfátot leszűrtem. A vákuumban bepárolt szüredékből az oldat lehülésekor a glükoparaoxybenzolsav kiválik, melyet további tisztítása céljából meleg vízből kristályosítottam át. Termelési hányad  $82\%$ .



0.1684 g. anyag adott: 0.3090 g.  $\text{CO}_2$ -t, 0.0830 g.  $\text{H}_2\text{O}$ -t  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_8$  képlet alapján a számított értékek:  $\text{C} = 50.20\%$ ,  $\text{H} = 5.33\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 50.04\%$ ,  $\text{H} = 5.47\%$ .

A glükoparaoxybenzoésav meleg vízből szép hosszú tűkben válik ki, melyek teljes szárítás után 211—212  $^\circ\text{C}$ -on olvadnak meg. Alkoholban a vegyület könnyen oldódik. A termék oldhatatlan éterben, benzolban és ligroinban.

Úgy ennek, mint a rövid idővel ezelőtt ismertetett szintétikus glükozid-savaknak optikai vizsgálatát egy későbbi értekezésemben fogom összefoglalva közölni.

A vizsgálatot folytatom.

## A cumarin mennyiségének meghatározása a Melilotus-fajtákban.

Irta: *Obermayer Ernő*, vegyészmérnök.

(Vége.)

### III. A cumarin mennyiségi elkülönítése a melilotusból.

A melilotus cumarinjának tökéletes elkülönítésére legegyszerűbbnek bizonyult a desztillálás, minthogy a cumarin közönséges nyomás alatt is bomlás nélkül forr és vízgőzzel átdestillálható. Tekintve, hogy az ilyen vegyületek annál könnyebben, illetve gyorsabban desztillálnak át vízgőzzel, mennél kevésbé oldhatók vízben, remélni lehetett, hogy a cumarin, mely még forró vízben is nehezen oldódik, így mennyiségileg elkülöníthető lesz. Ezt a főltevést tiszta cumarinnal kellett kipróbálnom.

E végből 1 cg. cumarint kb. 100  $\text{cm}^3$  vízzel kétfurátú dugóval ellátott lombikba tettem és vízgőzáramban gyengén melegítettem. A cumaringőzzel kevert vízgőzt hűtőn át elég nagy mérőlombikban gyűjtöttem össze. Első kísérleteimnél addig folytattam a desztillálást, míg a mérőlombikban 500  $\text{cm}^3$  oldat gyűlt össze. Erre mintegy másfél óra volt szükséges. A lombikban a desztillátumot pontosan 500  $\text{cm}^3$ -re egészítettem ki, jól összeráztam s lemért részében a cumarint megcitráltam. Több ilyen desztillálás átlaga szerint az 500  $\text{cm}^3$  desztillátumban az 1 cg. cumarinnak csupán 68—70%-át találtam, míg a hiányzó 30—32% a desztilláló lombikban maradt vissza.

Ezután 1000  $\text{cm}^3$  desztillátumot gyűjtöttem össze (körülbelül két és fél óra alatt), mikor az 1 cg. cumarinnak kb. 90%-a desztillált át. 1000  $\text{cm}^3$ -ben 90% cumarint kaptam akkor is, ha 0.1 g. cumarinnal végeztem kísérleteket, bizonyítékaul annak, hogy a cumarin főtömege már a desztillálás kezdetén elillan, s csak mikor a cumaringőz részleges nyomása nagyon csekély, válik lassúbbá a desztillálás. Még 1500  $\text{cm}^3$  desztillátumban sem található meg az összes cumarin. Tehát a vízgőzáramban való desztillálás mennyiségi czélokra hasznavehetetlen.



A módszert oly módon változtattam meg, hogy egyrészt a desztillálás  $100^{\circ}$ -nál magasabban történjék, másrészt a cumarinnak vízben való oldhatóságát is csökkentjük. Mindkét célzt egyszerűen és tökéletesen elérhetjük, ha a desztillálásra szánt cumarint calciumchloridot tartalmazó vízből desztilláljuk. A calciumchlorid erre a célra kiválóan alkalmas, mert vízben könnyen oldódik és a cumarint nem támadja meg.

Ha 100 rész vízben 10 rész száraz chlorcalciumot oldunk, az oldat forráspontja  $101^{\circ}\text{C}$ , ha pedig 100 rész vízben 325 calciumchloridot oldunk, a forráspont  $179.5^{\circ}$ . Ennél többet nem lehet oldani, mert  $180^{\circ}$ -on az egész tömeg megmered. Ha már most a cumarint tartalmazó vízben calciumchloridot oldunk s a folyadékot desztillálni kezdjük, abban az arányban, a mint a víz átdestillál, növekszik a calciumchlorid töménysége s az oldat forrás pontja is, viszont csökken a cumarin oldhatósága. Ehhez járul még, hogy a destillálás vége felé, midőn a lombikban levő sűrű tömeg már közel jár  $180^{\circ}$ -hoz, a desztilláló csőből időnként lehulló egy-egy folyadékcsepp hangos serczenéssel hirtelen gőzfejlődést okoz, a mi hathatósan elősegíti a cumarin utolsó nyomainak átmosását a gyűjtőbe.

Kísérleteimhez oly oldatot használtam, melyet 3 liter vízből és 1 kg. víztől mentes  $\text{CaCl}_2$ -ből készítettem. Ebből az oldatból egy-egy desztillálásra  $300\text{ cm}^3$ -t használtam. A desztillálóban félliteres lapos fenekű főzőlombikot használtam, melynek szájából egyfuratú, tökéletesen kifőzött parafadugón át 70 cm. magas, kétszer hajlított desztilláló cső vezet a gőzöket a függőlegesen álló kigyós hűtőbe, honnan azok kristálytisztá cumarinoldat alakjában  $500\text{ cm}^3$ -es mérő lombikba jutnak.

Ennek az oldatnak kezdeti forráspontja körülbelül  $106^{\circ}$ , s a desztillálást a csaknem teljes megmerevedésig, kb.  $179^{\circ}$ -ig folytatható, mikor a desztilláló lombikban csak  $30\text{—}32\text{ cm}^3$  víz maradhat, a többi mind elpárolgott s miként a kísérletek bizonyítják, a cumarint is egész tömegében magával vitte. A hevítést úgy intéztem, hogy a desztillálásra körülbelül  $1\text{—}1\frac{1}{4}$  óra legyen szükséges.

Tiszta cumarinnal a desztillálást kétféleképpen végeztem. A kísérletek egy részében a desztillátumot  $500\text{ cm}^3$ -re töltöttem fel, s lemért részletében a cumarint titráltam. Más kísérletekben viszont a desztillátumot közvetlenül 1 literes választótölcsérben gyűjtöttem össze s egyszer 100, egyszer 50 és kétszer körülbelül  $30\text{—}40\text{ cm}^3$  éterrel jól összerázva kioldottam. Az éter elpárolgása után az anyagot exsiccatorban kénsav fölött, de közönséges nyomás alatt és hőmérsékleten rendesen egy éjen át szárítottam, s mikor súlya állandó lett, lemértem. Az étert, hogy melegítés által esetleg cumarin is el ne illanjon, közönséges hőmérsékleten párologtattam el. Minthogy ily nagymennyiségű éter magától nagyon lassan párologna el, azt a régebben ismeretes fogást alkalmaztam, hogy az éteres cumarinoldatot tartalmazó kristályosító csésze fölé elég nagy, széles szárú, úgynevezett portölcsért helyeztem, a mely tágnylású üveg- majd gummicsőből álló szivornyában végződött. (Tapasztaltam, hogy a párolgás gyorsaságára nagy befolyása van a szívócsövek átmérőjének.) A szívócső végét egyszer megszíva, a gőz áramlása mindaddig folytatódik, míg az összes éter elpárolgott. Ilyenkor természetesen éter hőfoka erősen süllyed, s ha időnként melegítéssel csupán a szoba-hőmérsékletet visszaadjuk neki, akkor egy óra alatt a  $200\text{—}220\text{ cm}^3$ -nyi étert kényelmesen elpárolgathatjuk a nélkül, hogy cumarinvesztéstől félnünk kellene.



A tiszta cumarinnal végzett eme kísérletek mind 0.1 g. anyagból történtek. Átdestillált az 1.0 g.-nak titrimetriás meghatározások szerint:

99.33

99.13

98.80

99.26

átlagban 99.13%-a,

a gravimetriás meghatározások szerint:

98.8

99.1

98.7

átlagban 98.87%-a.

A gravimetriás meghatározásoknál visszanyert cumarin olvadáspontja teljesen helyes.

Ebből látható, hogy a calciumchloridos desztillálás teljesen alkalmas arra, hogy a melilotusban levő cumarint gyakorlatilag kielégítő mértékben a desztillátumba juttassa. Ha ugyanis felteszszük, hogy a légszáraz melilotusban kereken 1% cumarin van, akkor 10 g.-jában éppen 0.1 g.-nak kell lenni. Ha már most a calciumchloridos desztillálás ennek a 0.1 g.-nak csak 99%-át mutatja ki, vagyis 0.099 g.-ot; akkor a melilotusban cumarinmeghatározásnál elkövetett hiba mindössze 1 század %. Az a ki tudja, hogy az organikus chemia mennyiségi elemzései mennyire változó értékeket eredményeznek, ezt a hibát nagyinak nem fogja itélni.

A cumarinnak mennyiségi meghatározására a melilotusból a melilotus éteres vonadékát használjuk. Ez által rendkívül szűk határok közé szorítottuk azoknak a szerves anyagoknak számát, a melyek a cumarinnal együtt a desztillátumba jutván, a cumarintartalmat a valódinál nagyobbnak mutatnák.

A desztillálás kezdetén látszólag semmiféle idegen anyag nem desztillál át, a sötétzöld éteres vonadék desztillátuma kristálytiszta és színtelen. Ellenben a desztillálás második felében, különösen végefelé viaszzerű sárgás anyag, valószínűleg valamely chlorophyl-alkotórész desztillál át, mely azután a hűtőben megmerevedik, és a desztillátumba is belejut, úgy hogy minden esetben szükséges a desztillátum szűrése is. A szüredék megint teljesen tisztának és színtelennek látszik, mégis ha azt éterrel oldjuk, az éter elpárolgása után talált kristályok néhol kissé sárgás színűek, a mi azt bizonyítja, hogy a cumarinon kívül annak a viaszzerű sárgás testnek egy kis része is feloldódott.

Több desztillátumból éterrel kioldott anyagot egyesítvén, meghatároztam a maradék olvadáspontját, melyet 67—67.5°-nak találtam, míg a tiszta cumarin 68.5—69°-on olvadt. Ez az 1—2° eltérés azt mutatja, hogy az átdestillált cumarin, bár nem túlságosan, de szennyezve van. Ez az eljárás második hibája, mely azonban éppen ellenkezőleg módosítja az eredményt, mint a fentebb említett.

Némi tájékoztatásul az iránt, hogy a cumarinnal átdestillált szennyezés, mely főleg chlorophyll-alkotórészekből áll, mennyi lehet, a calciumchloridos módszerrel meghatároztam 10—10 g. chlorophyllban dús bodzalevél-örlemény éteres vonadékából átdestillált szerves anyag kaliumpermanganat-



fogyasztását. Ezt cumarinban kifejezve, egyik esetben 0.06%-nak, másik szerint 0.058%-nak találtam.

Végül van még egy harmadik hiba is, melynek oka azonban már a körülményekben rejlik. A melilotus örleményét ugyanis csakis légszáraz állapotban lehet kioldani, mert magasabb hőmérsékleten végzett szárításkor a cumarin is nagy mennyiségben elillanhatna. A légszáraz anyag nedvességtartalma pedig változhat, s ez az eredményeket bizonyos mértékig befolyásolhatja.

Az egész cumarinmeghatározás kivitele a következő:

10 g. légszáraz melilotusörleményt nem okvetlenül víztől mentes éterrel kioldunk s a kioldást akkor szakítjuk félbe, a mikor az extraháló lombikban csak kevés éter van. A vonadékot félliteres lombikba éterrel átöblítjük, a csekély mennyiségű étert elpárologtatjuk, s a lombikban visszamaradt étergőzt tökéletesen kifujtatjuk. Ezután a lombikba mérünk 300 cm<sup>3</sup> a fentebb leírt módon készült chlorcalcium-oldatot, az esetleges lökődések elkerülésére két darab horzsakövet teszünk bele s a desztillálást addig folytatjuk, míg a visszacsepegő folyadékrészecskék serczegése, a calciumchlorid részleges kiválása s a desztilláló lombik tartalmának csupa buborékká való átalakulása e desztillálás befejezésére figyelmeztet. A lángot úgy állítjuk be, hogy ez 1—1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> óra múlva következze be. Ezután az 500 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikot, melyben a desztillátumot összegyűjtöttük, a jelig töltjük, összerázzuk, egy részét száraz szűrőn leszűrjük, s a desztillátum lemért részét megtitraljuk. A közvetlenül kapott eredményt a megadott faktorial sokszorozva, helyes értékét megállapítjuk.

Az éteres kioldással történő gravimetriás módszert, mely a titrálásnál jóval fárasztóbb, hosszadalmasabb és drágább, csak ellenőrzésképpen alkalmaztam és számos kísérletben azt tapasztaltam, hogy következetesen 2—3 század %-kal kisebbnek találtam a melilotus cumarintartalmát, mint titrálással.

A légszáraz melilotusörlemény cumarintartalmát 0.880, 0.877, 0.893, 0.875, 0.906, 0.888, átlagban 0.89%-nak találtam.

Annak megállapítása végett, hogy a calciumchloridos desztilláláson egyszer már keresztülment melilotusmaradékból mennyi szerves anyag menne át egy másik desztillálás alkalmával. számos kísérletet végeztem. E végből a megmerevedett tömegre 200 cm<sup>3</sup> desztillált vizet töltvén, újra megmerevedésig desztilláltam. Az ilyenkor átment anyag mennyiségét mind a gravimetriás, mind a titrimetriás meghatározások szerint 0.025—0.03%-nak találtam s miként a gravimetriás meghatározásoknál visszanyert anyag külsője mutatta, ebben már nagyon sok szennyezés volt.

Ezek után vizsgálataimat a különböző melilotusfajták és egyedek cumarintartalmának meghatározására, a cumarintartalomnak a növény fejlődése közben való viselkedésére, s a cumarsavvegyületeknek fajtánként és fejlődés közben való esetleges alakulásaira szándékozom kiterjeszteni.

## Szerves chemia.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

**Új eljárás ammoniumrhodanát és thiocarbonid előállítására.** Inghileri G. Ha széndisulfid ammoniumcarbonátra beforrasztott csőben, 160°-on, csaknem mennyiségileg thiocarbonid keletkezik; ellenben, ha az említett anyagokat közönséges nyomás alatt melegítik, szintén mennyiségileg ammoniumrhodanát



létesül. Ha széndisulfidot és ammoniumcarbonátot beforrasztott csőben  $160^{\circ}$ -on alkohollal hevítnek, a thiocarbamid diaethylésztere keletkezik.

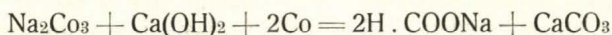
A thiocarbamid előállításánál a szerző úgy járt el, hogy a beforrasztott csövet előbb hat órán át  $100-110^{\circ}$ -ra hevítette, mikor  $\text{CO}_2$  képződés mellett első sorban ammoniumdithiocarbonát keletkezett. A további hevítésnél, mely hat órán át  $120-130^{\circ}$ -on történt, rhodan ammonium keletkezett, mely azután a további két órán át  $160^{\circ}$ -ra hevítve thiocarboniddá alakult.

(Gaz. chim. ital. 39, I., 634—639.)

**Új módszer az acylazoarylek előállítására.** Ponzio G. Ezek, és pedig még a bonyolultabbak is egyszerűen állíthatók elő, ha valamely elsőrendű dinitroszénhidrogén kaliumsójára ( $\text{R} \cdot \text{CKN}_2\text{O}_4$ ) valamely diazoniumsó acetatja hat. Ha az utóbb említett diazoniumvegyület p. helyzetben helyettesítve van, akkor a keletkező vegyületet nedves éterben kell oldani s a nitrozus gőzök fejlődésének megszűnésével az oldószert el kell párologtatni. Más esetekben, mikor a nedves éter a diazoniumsókat az állandó, isomer azodinitroszénhidrogénekké  $[\text{RC}(\text{NO}_2)_2\text{N} : \text{NAr}]$  alakítja, víztől mentes benzollal első sorban nitronitrozohydrazint kell előállítani.

(Gaz. chim. ital. 39, I., 661—666.)

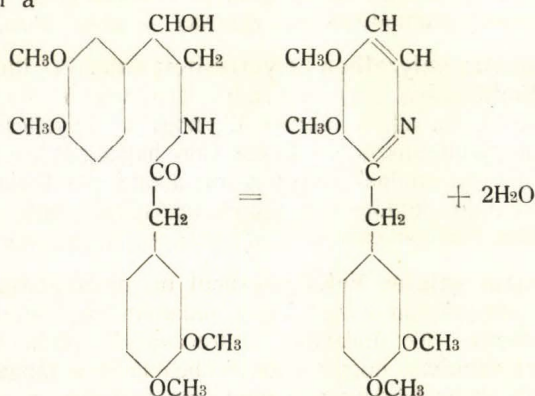
**Eljárás alkalifémformiat előállítására.** Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning. Ez úgy történik, hogy calcinált alkalifémkarbonat és száraz calciumhydroxid keverékére, magasabb hőfokon, nyomás alatt, szén-oxidot hagynak hatni, mikor is a



egyenlet értelmében megy végbe az átalakulás. A szükségelt calcium égetett mész alakjában is alkalmazható, ha a reakció létrejöttéhez szükségelt vizet, mely a calciumhydrat alkalmazásánál kötött alakban van jelen, úgy pótolják, hogy víztől mentes alkalifémcarbonat helyett kristályvizet tartalmazó alkalifémcarbonatot alkalmaznak, vagy pedig úgy, hogy vízgőzt hagytak hatni a keverékre.

(212,844. sz. német birod. szabadalom.)

**A papaverin szintézise.** Pictet Amé és Gams Alfons. A szerzők a homoveratroxyhomoveratrylamint phosphorpentachlorid hatásának tették ki, mikor a



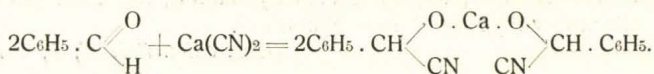
egyenlet értelmében történik a hatás. Bővebb adatokat az eredeti közleményben lehet olvasni.

(Ber. d. deutsch. chem. Ges. 42, 2943—2952.)



**Eljárás indal előállítására.** Weermann Rudolf Adriaan, Delft-ben. A methylalkoholban oldott fahéjsavamid lúgos hatású alkalicím-hypochloritoldat hatására styrylaminohangyasavmethylesszterré alakul át. E reakció alkalmazható a fahéjsavamid származékaira is, úgy hogy például az orthonitrofahéjsavamidból előállítható az o-nitrostyrylaminohangyasavmethylesszter, illetőleg aethylalkoholnak oldószerül való alkalmazásánál az aethyllesszter. Ezek az alkyllesszterek, de különösen a methylesszter, ha őket redukáljuk, és a keletkezett terméket erősen lúgossá tesszük, indollá alakulnak át. A redukálás vagy vasporral és ecetsavval, vagy pedig zinkporral és ecetsavval végezhető. (213,713. sz. német birod. szabadalom.)

**Az aldehidek és ketonok újabb általános érvényű reakciójáról.** Franzen Hartwig. Ha 0.5 molekula KCN vizes oldatát és 0.25 molekula víztől mentes  $\text{CaCl}_2$ -ot keveréssel calciumcyaniddá változtatjuk s ennek vizes oldatát frissen desztillált benzaldehydből 0.25 molekulával összerázzuk, a mandulasavnitrilcalcium vegyülete keletkezik a következő egyenlet értelmében:



E vegyület már hideg vízzel is részben alkotóira bomlik, mely még a sok vízzel való hevítéskor sem teljes. Híg savakkal belőle felszabadítható a mandulasav nitrilje.

E reakció a calciumcyaniden kívül sikerül még a Ba, Sr, Mg cyanidjaival is; és a benzaldehyden kívül a salicylaldehyddel, m-nitrobenzaldehyddel, a cuminollal, a p-methylbenzaldehyddel, a formaldehyddel, aenanthollal, acetonnal, aceteczetészterrel, benzoyleczetészterrel, acetylacetonnal és acetonylacetonnal is. (Ber. d. deutsch. chem. Ges., 42, 3293—3295.)

**Eljárás szerves dithiosavak (carbothiosavak) előállítására.** Ignaz Bloch és Fritz Höhn. A megfelelő aldehideket kondenzáló szerek jelenlétében hydrogenpersulfidek hatásának és a keletkezett gyantaszerű anyagokat alkalicímhydroxidok hatásának teszik ki. Kondenzáló szerek  $\text{ZuCl}_2$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stb., hydrogenpersulfid pedig a tiszta hydropersulfid, hydrodisulfid, vagy a hydrotrisulfid, illetőleg ezek elegyei. A dithiosavak szépen színezettek, s a levegőn gyorsan oxidálódnak. (214,888. sz. német birod. szabadalom.)

**Eljárás a nyolcz helyzetben helyettesített xanthin-, illetőleg guanin-származékok előállítására.** Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. Az eljárás abban áll, hogy a helyettesített zsírsavaknak 4, 5 diaminopyrimidinszármazékokra való hatásánál keletkező 5-monoacidylamino-4-aminopyrimidineket vagy száraz alkalicím-sóik alakjában hevítik, vagy pedig oldott lúgos kondenzáló szerek hatásának vetik alá mindaddig, míg a gyűrűzárulás bekövetkezik. (213,711. sz. német birod. szabadalom.)

**A nitrobenzol sajátos keletkezéséről m. dinitrobenzoliből.** Kohn Moritz. Ha hydroxylamin vizes lúgos oldatban m. dinitrobenzolra hat, nitrobenzol keletkezik. Az átalakítás visszacsepegő hűtőn való hevítéssel végezhető, akként azonban, hogy a reakció beálltával a lángzót eltávolítjuk, s a forralást csak akkor folytatjuk, a mikor az elegyben a rohamos hatás már megszűnt. (Monatsh. f. Chem. 30, 397—399.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi március hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszy**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912. évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyfoky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatárok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az éhető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.




**Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.  
**Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.  
**Pethő,** A pétervárad hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyvműtű táblával és több szövegközi ábrával. 30—20 kor.  
**Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.  
**Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.  
**Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajz és térképpel. 3—1 kor.  
**Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.  
**Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.  
— A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.  
**Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.  
**Richard,** Océanográfia. 1 arczképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.  
**Róna,** A légnymás a magyar birodalomban. 4—2 kor.  
— Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.  
**Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.  
**Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy szinkép táblával. 8—5 kor.  
**Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.

**Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.  
**Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.  
**Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.  
**'Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.  
**Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.  
**Szádeczky,** A zempléni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.  
**Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.  
**Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.  
**Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.  
**Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.  
**Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.  
**Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.  
**Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Fűzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.  
**Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.  
**Wodetzky,** Üstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.  
**Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennolczadik évfolyamának 7. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletó-Jahn „Törvényszéki kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Hósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. AUGUSZTUS

XVIII. ÉVFOLYAM. 8. FÜZET

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
Az oldásfolyamat alkalmával nyilvánuló affinitáshatásokról. Irta: <i>Rózsa Mihály</i>	113
Újabb adatok a kékszínű molybdénoxid módosulataihoz. Dr. <i>Scheitz Pál</i> hagyatéka nyomán közli: <i>Kreybig Lajos</i>	121
Különböző módon előállított oxy- és hydrocellulózok megvizsgálása. Irta: <i>Szaffka Tihamér</i>	123

CHEMIA HALADÁSA.

SZERVES CHEMIA.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

A cheirolin ismerete. — Eljárás az anthrachinonsorozat mercaptánainak előállítására. — Új, általános érvényű módszer aromás aldehidek szintézisére. — Néhány új vanillin-szintézisről. — Az aminosavak, peptonok és proteinek katalitikus hatásáról bizonyos szintéziseknél	127
A phenolok és aminek acylezéséről. — Szénsubnitrid $C_4N_2$ . — Aromás ketonok katalitikus előállítása. — A legegyszerűbb zsírról, a gliceryltriformiátról. — Az aldehidek és indol szintéziséről	128

---

*Minthogy a melléklet nem készült el, a Folyóirat füzeteit melléklet nélkül adjuk ki. A mellékletet utólagosan egyszerre küldjük meg.*

---

### Főlszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztéssel; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. AUGUSZTUS.

8. FÜZET.

**Az oldásfolyamat alkalmával nyilvánuló affinitáshatásokról.**

Irta: *Rózsa Mihály*.<sup>1</sup>

Áttekintve az oldásjelenség mibenlétével összefüggő hydrat-elmélet egész irodalmát, végül arra a meggyőződésre jutunk, hogy a hidratok létezésének felismerésére irányuló törekvések leginkább a Jones által követett úton számíthatnak sikerre.<sup>2</sup> Ha két vegyület között a molekula-kapcsolódás lehetőségét akarjuk kimutatni, annak legbiztosabb módja tehát mégis csak az, ha a vegyületeket valamely cseppfolyós oldószerben feloldjuk és a jelenlevő molekulák számát Raoult módszere szerint meghatározzuk. Az ismert többi módszernek — az elektromos vezetésen nyugvót kivéve — nincs kipróbált elméleti alapja s így könnyen téves következtetésekhez juthatunk.

Minthogy a nagymennyiségű oldószer az oldott anyagok molekula-összességét többé-kevésbbé disszociálja, a legjobb eredményeket az oldott anyagok iránt lehetőleg kis affinitású oldószerrel érhetjük el. Azok a molekulakomplexumok, a melyek ezekben az oldószerekben kimutathatók, bizonyára fennállnak akkor is, ha az oldószer nincs jelen.

Jones táblázataiból észrevehetjük, hogy az eczetsav-kénsavoldatban a víz egyenesen fagyáspont-emelkedést okoz. Ugyancsak emelkedik az eczetsav-vízoldat fagyáspontja a kénsav hozzájárulása által. Jones kísérletei alapján figyelmem már régebben az ú. n. „ideális“ oldatok felé irányult, melyeknél az oldásfolyamat a térfogat és hőmérsékleti viszonyoknak jelentéktelen változásával kapcsolatos. Ily oldatok az alkoholok, phenolok és zsírsavak benzoos oldatai, midőn is az oldott anyagok az oldószerhez való kis affinitásuk következtében a kryoszkópiai eljárás folyamán fölötte nagy molekulásúlyokat eredményeznek. Ha tehát a benzolhoz (A) ily lehetőleg kis affinitású anyagokat (B) elegyítünk s ez összetett oldószerben oly C anyagot oldunk, mely A-ban éppen-séggel nem, vagy csak nagyon kevésbé oldódik, míg oldhatósága B-ben

<sup>1</sup> Előadta a chemia-ásványtani szakosztály 1910 márczius—áprilisi ülésén.

<sup>2</sup> Jones, Zeitschr. f. phys. Chemie 13.



jelentékeny, vagy ha oldódik is *A*-ban, de *B*-hez való affinitása sokkal nagyobb: akkor, a mennyiben *B* és *C* között molekulakomplexumok keletkeznek, ezek az *A* oldószerben Raoult módszere alapján könnyen kimutathatók. Régebbi megfigyeléseimet, melyekben Mendelejeff nyomán szintén téves diszkontinuitásokat véltem fölfedezni, újabb kísérletek alapján bővítettem ki.

A fagyáspontmeghatározási kísérletek részletei annyira ismeretesek, hogy ezeknek újból felsorolását nem tartom szükségesnek. Az oldatok fagyáspontját minden esetben úgy határoztam meg, hogy a hőmérsékletet néhány tizedfokkal az előzetesen közelítőleg megfigyelt fagyáspont alá hűtöttem, midőn is a kavarást meggyorsítva, a kristálykeletkezés többnyire azonnal megkezdődött. A higanyszál ekkor emelkedik és némi ideig megmaradó legmagasabb állásában adja az oldat fagyáspontját. Az ellenőrző kísérletek középértéke szolgáltatta a szükséges adatokat. A felhasznált anyagokat kísérletezés előtt ismételtlen ledesztilláltam, vagy többször átkristályosítottam. Kísérleti adataimat a következő táblázatokban foglaltam össze:

*Benzol-alkohol.*

Benzol fagyáspontja  $5.91^{\circ}\text{C}^0$ , mol. depr. 49.

Alkohol-%	Fagyáspont csökkenés $^{\circ}\text{C}^0$	$n. \text{C}_2\text{H}_5. \text{OH}$
0.123	0.131	1.00
0.494	0.474	1.11
1.141	0.903	1.35
2.339	1.364	1.82
4.190	1.873	2.38
5.098	2.064	2.63
6.812	2.389	3.03
8.005	2.650	3.22
9.770	2.955	3.52
11.278	3.202	3.75
16.093	3.865	4.44

*Benzol-phenol.*

Benzol fagyáspontja  $5.91^{\circ}\text{C}^0$ ,  
mol. depr. 49.

Phenol fagyáspontja  $40.05^{\circ}\text{C}^0$ ,  
mol. depr. 70.

Phenol-%	Fagyáspont csökkenés $^{\circ}\text{C}^0$	$n. \text{C}_6\text{H}_5. \text{OH}$
1.203	0.397	1.58
2.825	0.884	1.66
4.802	1.444	1.73
6.680	1.944	1.79
8.548	2.367	1.88
11.417	3.070	1.96
13.505	3.520	2.00
15.910	4.081	2.03
17.206	4.300	2.09
19.885	4.968	2.10
21.055	5.107	2.15

Benzol-%	Fagyáspont csökkenés $^{\circ}\text{C}^0$	$n. \text{C}_6\text{H}_6$
0.992	0.863	1.04
2.310	1.898	1.09
4.206	3.230	1.16
6.882	5.182	1.19
9.650	6.759	1.28
10.843	7.514	1.30
12.761	8.205	1.40
15.545	9.711	1.43
17.856	10.967	1.46
19.733	11.898	1.50
21.713	12.905	1.51



*Benzol-eczetsav.*

 Benzol fagyáspontja 5·91 C°,  
mol. depr. 49.

 Eczetsav fagyáspontja 16·72 C°,  
mol. depr. 39.

Eczetsav- % <sub>0</sub>	Fagyáspont- csökkenés C°	n. CH <sub>3</sub> COOH
0·344	0·167	1·68
0·420	0·205	1·73
0·573	0·273	1·74
1·869	0·863	1·77
4·810	2·137	1·84
7·037	3·011	1·90
8·863	3·702	1·96
10·720	4·377	2·00
11·635	4·670	2·03
12·344	4·898	2·06

Benzol-% <sub>0</sub>	Fagyáspont- csökkenés C°	n. C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
0·881	0·430	1·02
2·269	1·088	1·06
3·122	1·402	11·1
4·914	2·153	1·14
6·553	2·799	1·17
7·014	3·025	1·18
11·046	4·490	1·26
12·117	4·556	1·33
14·275	5·373	1·36
20·230	5·628	1·45

*Víz-alkohol.*

Víz fagyáspontja 0 C°, mol. depr. 18.

Alkohol % <sub>0</sub>	Fagyáspont- csökkenés C°	n. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> . OH
1·071	0·422	0·99
2·127	0·875	0·95
2·646	1·048	0·94
3·881	1·634	0·93
5·216	2·377	0·89
7·703	3·580	0·84
8·066	3·925	0·81

*Phenol-víz.*

 Phenol fagyáspontja 40·05 C°,  
mol. depr. 70.

 Víz fagyáspontja 0 C°,  
mol. depr. 18.

Víz % <sub>0</sub>	Fagyáspont- csökkenés C°	n. H <sub>2</sub> O
0·406	1·545	1·02
1·599	5·943	1·05
2·512	9·132	1·07
8·377	23·810	1·37
12·564	31·525	1·55
14·480	32·201	1·62
16·101	34·798	1·80

Phenol % <sub>0</sub>	Fagyáspont- csökkenés C°	n. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH
0·988	0·190	1·00
1·769	0·335	1·00
2·011	0·374	1·06
2·904	0·521	1·06
3·855	0·690	1·06
4·223	0·763	1·06
5·138	0·932	1·06



*Eczetsav-víz.*

Eczetsav fagyáspontja  $16.72\text{ }^{\circ}\text{C}^{\circ}$ ,  
mol. depr. 39.

Víz fagyáspontja  $0\text{ }^{\circ}\text{C}^{\circ}$ ,  
mol. depr. 18.

Víz %	Fagyáspont- csökkenés $^{\circ}\text{C}^{\circ}$	n. $\text{H}_2\text{O}$
0.213	0.442	1.03
0.355	0.755	1.03
0.944	1.772	1.15
2.974	4.803	1.34
8.219	11.416	1.56
9.879	13.170	1.63
15.130	18.388	1.80

Eczetsav %	Fagyáspont- csökkenés $^{\circ}\text{C}^{\circ}$	n. $\text{CH}_3\text{COOH}$
0.989	0.312	0.94
1.856	0.605	0.93
3.517	1.138	0.92
5.662	1.724	0.92
8.450	2.811	0.90
12.377	4.330	0.86
20.773	7.255	0.81

*Benzol-alkohol-víz.*

18.180 g. benzol, 3.815 g. alkohol.

Fagyáspont  $1.959\text{ }^{\circ}\text{C}^{\circ}$ ;  $\text{nC}_2\text{H}_5\text{OH} = 4.68\text{ }^{\circ}\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Víz % (p)	Fagyáspont $^{\circ}\text{C}^{\circ}$	(a) Fagyáspont emelkedés $^{\circ}\text{C}^{\circ}$	a : p
1.78 homogen	2.217	0.258	0.145
3.05 "	2.395	0.436	0.143
4.27 "	2.561	0.602	1.141
6.12 "	2.804	0.845	0.138
8.36 "	3.088	1.129	0.135
9.98 "	3.276	1.317	0.132
11.66 inh.	3.428	1.469	0.126
15.02 "	3.641	1.682	0.112
18.61 "	3.783	1.824	0.098
25.85 "	4.027	2.068	0.080
58.07 "	5.037	3.078	0.053

*Benzol-phenol-víz.*

20.133 g. benzol, 20.368% phenol.

Fagyáspont  $0.852\text{ }^{\circ}\text{C}^{\circ}$ ;  $\text{nC}_6\text{H}_5\text{OH} = 2.13\text{ }^{\circ}\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ .

Víz % (p)	Relativ fagyás- pontemelkedés (a : p)
0.98 homogen	0.055
2.11 "	0.054
4.06 "	0.050
5.57 "	0.048
6.40 "	0.046
7.99 inh.	0.044
9.03 "	0.042
12.25 "	0.039
17.26 "	0.032
55.08 "	0.018
64.94 "	0.007

*Benzol-ecetsav-víz.*

19.091 g. benzol, 11.635% ecetsav

Fagyáspont  $1.24\text{ }^{\circ}\text{C}^{\circ}$ ;  $\text{nCH}_3\text{COOH} = 2.03\text{ }^{\circ}\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Gramm víz (g)	Relativ fagyás- pontemelkedés (a : g)
0.101 inh.	1.77
0.122 "	1.72
0.186 "	1.46
0.151 "	1.25
0.123 "	1.01
0.609 "	0.89
0.182 "	0.70
1.620 "	0.43
0.807 "	0.30
0.466 "	0.25
0.551 "	0.22



Benzol-alkohololdatban a víz tehát fagyáspontemelkedést okozott, minek megfelelően az oldott alkoholmolekulák társulási tényezője (4·68) is növekedett. A mennyiben benzolos oldatban az  $mC_2H_5OH + xH_2O$  hidrat keletkezett volna,  $m > 4·68$ .

A homogén oldat vízkonzentrációjának növelésével a relatív fagyáspont-emelkedésének értéke csökkent, ami a molekulatársulás fokának csökkenését jelenti. Másrészt a vízben oldott alkohol okozta fagyáspont-csökkenés aránylag kicsiny, mely körülmény a vízben oldott alkoholmolekulának a vízzel — mint oldószerrel — való társulása mellett szól. Ha tehát az alkohol és a benne oldott kis mennyiségű víz között  $nC_2H_5.OH + H_2O$  arányú molekulakapcsolódást tételezünk fel: akkor ez a víz koncentrációjának folytonos növelésével a vízben oldott alkohol híg oldatának megfelelően az  $n'H_2O + C_2H_5OH$  molekulatársuláshoz vezetne:  $nC_2H_5.OH + H_2O \rightleftharpoons n'H_2O + C_2H_5OH$ .

A phenol aránylag kis fagyáspontcsökkenéseket okoz benzolban. Nagyobb koncentrációnál túalakú phenolkristályok válnak ki a benzollal együtt, különösen erős aláhűléskor és hosszabb állás után. Csekély mennyiségű víz itt is némi fagyáspont-emelkedést okoz. Miután a benzolban oldott phenol molekulatársulási tényezője 2·13 volt, a mennyiben benzolos oldatban az  $nC_6H_5OH + H_2O$  hidrat jelenlétét vennők fel, akkor  $n > 2·13$ .

Az eczetsav benzolban kétszeres molekulasúlyt ad, a mint ezt már Raoult is kimutatta. Az eczetsav koncentrációjának további növekedésével az oldat megzavarosodik, az eczetsav molekuláinak további halmozódása tehát benzolos oldatban nem lehetséges. E zavarosodás azonnal végbemegy csekély víz hozzáöntésekor, midőn is a fagyáspont emelkedni kezd. A vízzel elvont eczetsavmennyiség okozta fagyáspontnövekedés a benzolos oldatban mindjárt kezdetkor éri el maximumát és a víz mennyiségének növekedésével aránylag csökken.

Benzol-alkoholban nemcsak a víz okoz fagyáspontemelkedést. Glycerin, tejsav és más vegyületek, melyek benzolban nehezen, az oldott testben azonban könnyen oldódnak, hasonló magatartást tanúsítanak:

*Benzol-alkohol-glycerin.*

17·36 g. benzol, 4·215 g. alkohol.

Glycerin ‰	Fagyáspont-emelkedés C°
0·93 homogen	0·045
2·28 "	0·105
4·84 "	0·210
9·24 "	0·412
14·92 "	0·609
20·38 "	0·755
23·73 inh.	0·852
26·47 "	0·878
34·25 "	0·982
49·46 "	1·165

*Benzol-alkohol-tejsav.*

17·001 g. benzol, 4·365 g. alkohol.

Tejsav ‰	Fagyáspont-emelkedés C°
1·05 homogen	0·052
2·22 "	0·110
3·62 "	0·172
5·53 "	0·255
8·13 "	0·379
12·48 "	0·601
19·25 "	0·917
35·44 "	1·885
40·56 inh.	2·243
52·17 "	2·412



A glycerin és tejsav százaléktartalmát, úgy mint a víznél, itt is csak a feloldott alkohol mennyiségére számítottam. A glycerin és tejsav benzol-phenolban is hasonló fagyáspontemelkedéseket okoznak.

Mindezek az oldatok bizonyos koncentráción belül egyenműek maradtak. Az oldott *B* anyag kristályainak némely esetben és bizonyos koncentráción túl az oldószerrel való együttes kiválása, az oldhatóság határán belül és kis aláhülések mellett ez abnormális fagyáspontváltozásokat csak kevésbé módosította.

A maximális aláhülések nagysága és a fagyáspontemelkedésekhez való aránya nem indokolná az azt a felfogást sem, mely a fagyáspontemelkedések okát egyedül abban a kísérő mellékkörülményben keresné, hogy az *A* oldószer egy részének kifagyásával az oldat egyensúlyi viszonyai aképpen alakulnak, hogy az oldott anyagok molekuláinak további halmozódása következtében az *A* oldószer kristályainak fokozott kiválása megy végbe.

A *B*—*C* oldott anyagok molekulakapcsolódásának foka nemcsak az *A* oldószer relatív mennyiségétől, hanem ennek minőségétől is függ. Midőn benzol helyett nitrobenzolt használtam oldószer gyanánt, a molekulakapcsolódási viszonyokban változások mutatkoztak. Benzolban az alkohol-víz, a molekulasúlymeghatározási módszer alapján, molekulakomplexumokat létesítenek, míg eczetsavban ilyenek nem mutathatók ki.

Minthogy a víz-alkohololdat fagyáspontja alacsonyabb, mint az ugyanolyan koncentrációjú, de kis mennyiségű benzolt tartalmazó homogén víz-alkohololdat fagyáspontja, ezt a körülményt az alkohol és benzol között, tehát az úgynevezett „ideális” oldatokban nyilvánuló affinitások hatására kell visszavezetnünk.

A víznek eczetsavas oldatában az  $\text{SnCl}_2$  fagyáspontemelkedést okoz. A disszocziált vízmolekulák tehát az  $\text{SnCl}_2$  hatására asszociálódtak eczetsavas oldatban is.

Az eczetsav-víz-kénsavoldat fagyáspontváltozásait feltüntető kísérleti adatok tanúsága szerint a víz az eczetsav-kénsavoldatban, másrészt a kénsav az eczetsav-vízoldatban egyaránt fagyáspontemelkedéseket okoznak. Tehát a kénsavban mint oldószerben oldott vízmolekula egyesül a kénsav molekuláival, míg a vízben oldott kénsavmolekula a víznek, de most már mint oldószernek megfelelő számú molekuláival társul.

Ezekén kívül a fagyáspontemelkedésnek még több más esete ismeretes.<sup>1</sup>

A felsorolt kísérleteket csak általános tájékoztatás szempontjából

<sup>1</sup> Schreinemakers, Die ternären Gleichgewichte, 1911, 145. oldal. (Rozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre.)



végeztem. Különböző koncentrációk mellett végzendő beható kísérlet-sorozatok a molekulatársulás folyamatát jobban megvilágítanak.<sup>1</sup>

Ha az  $A-B$  oldatba oly kevés  $C$  anyagot teszünk is, hogy az elméleti gáz-állapotot lehetőleg megközelítjük, a kinetikai föltevések segítségével ezek a kísérleti adatok nem nyernek kielégítő magyarázatot. Az oldási folyamat alkalmával az oldószer és oldott anyagok közötti affinitások hatása tehát feltétlenül érvényesül, minek megfelelően az oldószer és oldott anyagok között molekulakapcsolódásokat kell föltennünk. Az a felfogás azonban, mely az ozmosis-nyomás okául hydrátok felvételét tartja czélszerűnek, még pedig oly értelemben, hogy a nem elektrolitek egy molekulája az oldatban egyik vízmolekulától a másikhoz vándorol és minden pillanatban csak egy vízmolekulával egyesül,<sup>2</sup> alapjában véve Clausius felfogásához simul, de nem ad kielégítő magyarázatot. Az elektroliteknek a nem elektrolitektől eltérő magatartását is sokkal jobban megmagyarázza Arrhenius a disszociációkoefficiens felvétele által, mintha a disszociációt teljesen figyelmen kívül hagyva, az elektrolitek eltérő magatartásának okát csak a sómolekulával egyesült vízmolekulák számának növelésében keressük.<sup>3</sup>

Az oldatok fizikai tulajdonságainak (fagyáspont, gőznyomás, forráspont stb.) a változó koncentráció szerinti alakulása arról tanuskodik, hogy az oldott anyag affinitása egyidejűleg az oldószer egész tömegére kihat. Elektromos tömegek összetételének különbözőségét az oldott molekulák vagy ionok és az oldószernek környező molekulái kiegyenlíthették, de ez utóbbiak az oldószernek többi molekuláival szemben előállott töltéskülönbözetük folytán, ezekkel is közelebbi érintkezésbe jutottak. Az oldószer és oldott anyag molekuláinak jelzett töltéskiegyenlítődése ugyanis a molekulák kis mérete és viszonylag nagy térbeli távolsága következtében, a fennállható maximális töltésdifferencia elérésével egyszerű elektromos vonzássá alakul át.

Az oldás jelenségeit mechanikai képzetek alapján értelmezők joggal hangsúlyozzák azt a tényállást, hogy a híg oldatok ozmosis nyomása egyenlő az oldott anyag gáznyomásával, mely körülmény a chemiai felfogással ellentétesnek tűnik fel. Az oldószer és a különböző oldott anyagok között nyilvánuló affinitások ugyanis rendkívül eltérők és így ha az ozmosis nyomás okául ezeket az affinitásokat vesszük fel, akkor

<sup>1</sup> Azokban az esetekben, midőn az oldott  $C$  anyag  $A$ -ban is oldódik kissé, de  $B$ -ben sokkal jobban, a  $C$  oldott anyagnak az  $A$  oldószerben és  $B$  oldott anyagban való eloszlási aránya a relatív fagyáspontemelkedés értékének a  $C$  anyag koncentrációjával való fokozatos növekedését okozhatja.

<sup>2</sup> J. T r a u b e, Berichte der deutschen physikalischen Gesellschaft. 6. évfolyam, 22. füzet, 929. oldal.

<sup>3</sup> J. T r a u b e, Grundriss der physik. Chemie, 1904, 197. oldal.



a különböző oldott anyagok eltérő affinitásai következtében az ozmosis nyomás állandóságával ellentétbe jutunk. Annak okát, hogy az oldott anyagok affinitásainak lényeges eltérése dacára is a híg oldatban levő oldott molekulamennyiség ozmosis nyomása, vagyis az oldott molekulamennyiség hatására a félig átbocsátó ferrocyanrézhártyán keresztül nyomult vízmennyiség nyomásértéke az oldott molekula gáznyomásával egyenlő értéket adott, a chemiai alapfogalmaink megállapításában kell keresnünk. Ha ugyanis valamely meghatározott térfogatú gáz ( $A$ ) és egy másik nagyobb térfogatú, de ugyanakkora nyomás alatt álló gáz ( $B$ ) között chemiai egyesülés megy végbe és e vegyülés az össztérfogat (nyomás) csökkenésével járt: akkor a nagyobb térfogatú (több molekulával jelenlevő)  $B$  gáznak a lekötött affinitáshatások következtében beálló nyomás- (térfogat) csökkenése Gay Lussac megfigyelései szerint a ható  $A$  gáznak nyomás (térfogat) értékével egyenlő, vagy ezzel egyszerű okszerű viszonyban áll.

Híg oldatokban, analog módon, az oldott molekulamennyiség affinitása által az oldószer molekuláival szemben előidézett központi vonzás számértéke, a ható oldott molekulamennyiség gáznyomásértékével, illetőleg az elektroliteknél, a ható középpontok számának növekedése következtében, ennek többszörösével egyenlő.

Az oldott anyag koncentrációjának növelésével a különböző oldott anyagok fajkeveréke affinitásainak hatása is mindinkább érvényesül, a ható középpontok számának és térbeli elhelyezkedésének arányában. A keletkező aequipotenciál felületek bonyolult alakulásainak tanulmányozása a jövő feladata.

Miután az oldószer affinitása a már feloldott molekulák által bizonyos mértékig le van kötve s így szétbontó ereje csökkent, az oldott anyag koncentrációjának további növelésével Raoult molekulahalmazmeghatározási módszere alapján könnyen molekulahalmazok adódnak ki. Ily molekulahalmazokat kapunk akkor is, ha az oldott anyagnak az oldószer iránti affinitását egy harmadik anyagnak hozzáadása által csökkentjük, miként ezt a benzol-alkohol-víz, benzol-alkohol-glycerin stb. eseteiben láttuk.

Az oldószer és oldott anyagok közötti kisebb affinitások eseteiben ily molekulahalmazok már aránylag kis koncentráció mellett is keletkeznek, miként ezt a benzol-alkohol, benzol-phenol és benzol-ecetsav eseteiben is láttuk. A kolloidális oldatok, melyeknél az oldószer és oldott anyag közötti affinitás tudvalevően nagyon csekély, szintén kis ozmosis nyomásértékeket s így nagyon nagy molekulahalmazokat eredményeznek.

Az egymással minden arányban elegyedő folyadékoknál a koncentráció folytonos növekedésével az oldott anyag veszi át az oldószer



szerepét s így a koncentráció változtatásával két hasonló végállapothoz juthatunk.

A sóstavak fölmelegedéséről irt tanulmányomban<sup>1</sup> megemlítettem, hogy a közvetlen beeső napsugaraktól és a fölmelegedett oldaliszaptól 1—2 méter mélységben 50—70 C°-ra melegedő sóstavak is a mellett tanuskodnak, hogy a fölmelegedést okozó thermal és dinamikai tényezők keretében az a körülmény is szerepel, hogy a sómolekulák endothermás oldásfolyamatuk alkalmával a vizet megkötik s így a fölmelegedett vízrészek szabad keringését korlátozzák.

Az oldatok fizikai tulajdonságainak alakulása a koncentrációval, a több molekula kristályvizet tartalmazó sók vízmolekuláinak különböző fokú lekötöttsége és sok más körülmény egyaránt a mellett tanuskodnak, hogy az oldott anyag affinitása az oldószer egész tömegére kihat és e kölcsönhatások az elektromos tömeghatás törvényei szerint alakulnak.

Bármily nagy nehézségek tornyosulnak is az ily irányú kutatások elé, a továbbhaladás szempontjából nem zárkozhatunk el ezek elől sem, a mint ezt már Van der Waals írja:<sup>2</sup> „A helyett, hogy a természet által felállított kérdésekre felelnénk, oly kérdések feleletére vagyunk kényszerítve, melyeket magunk állítottunk föl. Bizonyára nagy előny, hogy a mechanikai hőelméletnek törvényei, minthogy a testek összetételének egyik hipotézisén sem alapulnak, megdönthetetlen igazságokat tartalmaznak. Ha azonban e miatt tartózkodnánk a testek lényegének behatóbb vizsgálatától, akár csak a megdönthetetlen igazságok körének elhagyásától való idegenkedésből, akkor önkényesen elzárnók az utat újabb igazságok elől.“

## Újabb adatok a kékszínű molybdénoxid módosulataihoz.

*Dr. Scheitz Pál* műegyetemi magántanár hagyatékának nyomán közli *Kreybig Lajos*.

Már a matematikai és természettudományi értesítő XXVIII. kötetének 4. füzetében találjuk az alapját annak a tudományos kutatásnak, melyet Scheitz Pál, sajnos, nagyon is rövid életének utolsó éveiben végzett.

A nevezett közlemény, a mely a *Magyar Tudományos Akadémia* kiadásában 1910. évben mint Ilosvay Lajos rendes tag és Scheitz Pál közleménye jelent meg, két molybdénkék-vegyületnek az előállítását úgy mint azok összetételének pontos megállapítását tartalmazza.

<sup>1</sup> Michael Rózsa, Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen. Bericht über die physikalische und chemische Untersuchung des Erwärmungsprozesses der Siebenbürger Salzseen. (R. Friedländer & Sohn, Berlin 1911) 29. oldal.

<sup>2</sup> Van der Waals, Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. 2. kiadás, 1. rész. 1899, 125. oldal.



Mielőtt a munkák bővebb közlésére áttérnék, szükséges még megemlíteni, hogy az eddig ismeretessé vált kutatások szerint a kékszínű molybdénoxid vegyületei igen különböző összetételűek, a mennyiben az  $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3$ ;  $\text{MoO}_2 \cdot \text{MoO}_3$ ;  $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{MoO}_3$ ;  $\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  illetve  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $(\text{Mo}_2\text{O}_3)_3 \cdot (\text{Mo}_7\text{O}_{24})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$   $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 18\text{MoO}_3 \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot 24\text{MoO}_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  összetételű vegyületek mindannyian kékszínű származékok. A mint a képletekből láthatjuk, ezen vegyületek nagyon bonyolult szerkezetűek, melyek ellenében a fenti közlemény szerint készült molybdénoxidoknak az  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ) és  $\text{Mo}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ) összetétel felelnek meg.

Miután Vivier<sup>1</sup> egy  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  összetételű fehér színű és Rosenheim és Berthelm<sup>2</sup> ugyanilyent állítottak elő, Scheitz Pál a közlemény megjelenésétől kezdve számtalanszor előállította és elemezte a molybdénkéket, melynek eredményeképpen beigazolódott, hogy a már közölt kékszínű alakatlan molybdénoxid összetételét  $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , illetve vízben való forralás után mint oldható molybdénké  $\text{Mo}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  képletekkel érzékíthetjük.

A továbbá visszamaradt jegyzetek szerint a fenti képletnek megfelelő molybdénvegyületet nemcsak hidrazinchlorhydráttal, hanem valószínűleg hypophosphoros savval is elő lehet állítani. Az eljárás a következő: 100 g. molybdénsavas ammonium vizes oldatához 1 l. híg sósavat elegyítünk és az oldatot 2 l.-re hígítjuk. Ehhez 50 g. 50%-os hypophosphoros savat téve, az oldatot 100°-ra hevítjük és 5 percnyi forralás után, hűvös helyen, 2—3 napig állani hagyjuk. Ez idő elteltével a sötétkék oldatból nagymennyiségű kristályos molybdénkék válik ki, melyet forró vízben való oldással, szűréssel és újabb kristályosítással tisztíthatunk.

Az így létesített anyag hőhatására szintén átalakul, miért is a szárítást léghijas térben, kénsav fölött kell végezni.

12 napi szárítás után a molybdéntartalom a salétromsavas meghatározási mód szerint 59-80% volt, a mely további 30 napi szárítás által 60-40% emelkedett.

Az ezen módon előállított molybdénkékre vonatkozólag több anyag nem maradt hátra, fontos azonban azon mód, a melynek segítségével az  $\text{Mo}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  összetételű vegyületet egy sárga színű molybdénvegyületté alakíthatjuk.

Az ezen célra megállapított eljárás a következő:

23 g. molybdénkéket 300 cm<sup>3</sup> vízben oldunk s az oldathoz egy pár csepp hidrogénperoxidot elegyítünk. Gyenge melegítés által oxigén-

<sup>1</sup> Kompt. rend., 106. 1901.

<sup>2</sup> Z. f. anorg. Chemie, 34. 427.



fejlődés közben az oldat sárga színű lesz, miközben kevés fehér csapadék válik le. Az oldatot szűrve és vízfürdőn az elpárolgó víz pótlásáról gondoskodva, hevítve, sárga színű csapadék válik ki, mely ammoniában könnyen oldódik. A sárgaszínű oldatot hypophosphoros savval már hidegen is visszaalakíthatjuk molybdénkékké.

A sárga csapadékot kénsav felett szárítva Scheitz a következő elemzési adatokat találta:

	I.	II.	Középérték
Mo	57.76 %	57.81 %	57.78 %
H <sub>2</sub> O	11.93 %	12.07 %	12.00 %

Ez a sárga vegyület ammoniumhydroxidban jól oldódik és azzal bepárolva és kristályosítva, egy ammonium vegyületet létesít, melynek előállítása a következő módon történik:

20 g. molybdénsárgát 20 cm<sup>3</sup> vízben vízfürdőn oldunk s addig elegyítünk hozzá ammoniumhydroxidot míg az ammonium szaga állandóan megmarad. Az ammoniumhydroxid becsepegtetésekor azonnal és erősen oxigén fejlődik s az oldat végre teljesen elszíntelenedik. Az oldatot bepárolva és kristályosítva, szintelen kristályok válnak ki. Ez a molybdénnek egy eddig ismeretlen vegyülete.

E vegyületre vonatkozó elemzési adatok a következők:

	I.	II.	III.	Középérték
Mo:	54.33	54.34	54.21	54.22 %
NH <sub>4</sub> :	8.88	8.81	8.82	8.84 %

víz: meghatározása félben maradt.

Dr. Scheitz A. Pál túlkorán távozott el közülünk. Őt mindannyian meleg őszinte érzéssel tiszteltük és szerettük. Lankadatlan, lelkiismeretes munkájával hivatva lett volna még a kémiai kutatásnak hasznos szolgálatakat tenni. Ő meghalt, de szellemével és őszinte érzésével sikerült neki tanítványaiban azt az érzést felkeltenie és ápolnia, a mely a tudományos pályáján való boldoguláshoz szükséges.

— Áldás legyen emléken. —

## Különböző módon előállított oxy- és hydrocellulózok megvizsgálása.<sup>1</sup>

Irta: *Szaffka Tihamér*, okl. vegyészmérnök.

Ámbár az oxy- és hydrocellulózok valóban szövetvényes vegyületcsoportjára már sokan igyekeztek fényt deríteni és az irodalomban megtaláljuk, hogy Grandmougin, Schwalbe, Berl, Klaye, Knowenagel, Heydeberg, Jourg, Roumschin, Bumcke, Wolfenstein, Vignon, Zanotti, Cross, Faber, Flint, Bewan,

<sup>1</sup> Szigorlati dolgozat a kir. József-műegyetem chem.-techn. laboratóriumából.



Tollens, Sacc, Witz, Nastjukoff, Porteri Nölting, Lindsey, Herzfeld, Tromp de Haas, Hordt, Stremayer, Lederer, Neumann, Lunge, Gaimé, Ferver, Beilstein, Gladstone, Ost, Skraup, Bebie stb. foglalkoztak e vegyületek tanulmányozásával: mégis az oxy- és hydrocellulózokat, különösen pedig szerkezetüket ma is kevésbé ismerjük. A nagyjából felsorolt szerzők vizsgálódásuk alkalmával nem követtek egységes utakat, hanem egymástól teljesen eltérőleg igyekeztek eredményhez jutni, már ismert eredmények figyelembe vétele nélkül. Majd mindenik szerző a saját elnevezéseit hozta forgalomba, a másikéval semmit sem törődve. Egymásnak eredményét, ritka kivétellel, nem fogadják el, hanem inkább megczáfolni igyekeznek. Ez az oka annak, hogy az oxy- és hydrocellulózok tulajdonságainak ismerete és elnevezése körül a peroxy, hidrat és hydrátcellulózokkal való gyakori összetévesztés és felcserélés miatt nagy zűrzavar uralkodik. Éppen e miatt az irodalmukban való tájékozódás különös körültekintést és nagy gondot igényel.

### 1. Adatok az oxycellulózok ismeretéhez.

A vizsgálatra szánt oxycellulózokat magam készítettem. Kiindulási anyagom minden egyes esetben a közönséges kötőgyapot, az ú. n. Brunns-féle vatta volt, mint legtisztább cellulózoknak egyike. Pontos tisztaságát a Schwalbe-féle eljárással határoztam meg, melyet a körülményekhez mérten kissé módosítottam.

Miután a kötőgyapot részszámát 1·8-nek találtam, a vattát a következőképpen tisztítottam meg a Fehling-féle oldatot redukáló anyagtól.

A gyapotat éterrel, alkohollal többször kivontam. Azután 10 napon át szobahőmérsékleten állani engedtem 0·6 rész káliumchlorát és 14 rész 1·14 fajsúlyú salétromsav keverékében. A megsárgult tömeget hideg és forró vízzel kivontam, majd ammoniával pállítottam. Ezután vízzel, éterrel, alkohollal ismételtlen kimostam. Az így tisztított gyapot részszámát átlagban 0·4—0·5-nek találtam a mi kielégítő volt. Belőle összesen kilenczféle oxycellulózt állítottam elő. Előállításukat kivonatosan a következőkben ismertetem:

a) Káliumchloráttal.<sup>1</sup> A gyapotat sósavval és káliumchloráttal való keverés után, Vignon-tól eltérőleg 3 óráig főztem. Többszörös leszívítás és szűrés után a foszlányos anyagot alkohollal, éterrel ismételtlen kimostam. Végül a kovásszerű testet tömény kénsav felett szárítottam. Nyeredésem 68<sup>0</sup>/<sub>0</sub> volt.

b<sub>1</sub>) Salétromsavval.<sup>2</sup> A gyapotat 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> óráig hevítettem salétromsavval. A kocsonyás tömeget leszívtam, alkohollal, éterrel kimosva kisajtoltam. Ez eljárást mindaddig ismételttem, míg a kocsonyásságot eltűnt. Kénsav felett való szárítás után nyeredésem 72<sup>0</sup>/<sub>0</sub> volt.

b<sub>2</sub>) Salétromsavval. A gyapotat 4 óráig főztem salétromsavval. A tömeget a leszívítás már nem vízteleníthette. Kendőn átsajtoltam az anyagot. Többszöri leszívítás, alkohollal, éterrel való mosás után kénsav felett szárítottam. Nyeredésem 41<sup>0</sup>/<sub>0</sub> volt.

c) Chlór-mészszel.<sup>3</sup> A gyapotat 4 Bé fokos chlór-mészoldatban hagytam egy óráig. Minthogy a Nastjukoff-tól említett elbomlás a szobahőfokon

<sup>1</sup> Vignon: Comptes rendus de l'Académie des sciences 126, 1357 lap.

<sup>2</sup> Cross, Bewan: Chem. News, 46, 63.

<sup>3</sup> Nastjukoff: Berichte d. deutschen Ch. Ges. 1900, 2, 2237.



egy napos állás után nem következett be, az előírt eczetsavval való kimosást mellőztem és 30 napon át szakadatlanul ismételtam a chlór-mészben való áztatást és a levegőn való oxidálást. Csak ekkor mostam ki gyenge eczetsavval, melyet azután a lehetőség szerint nátronlúgban feloldottam. A szűrt oldatból az oxyczellulózt sósavval való közömbösítés útján választottam le. Kimosás után a kénsav fölött szárított tömeg 42% nyeredéket adott.

d) Brómmal.<sup>1</sup> A gyapotot vízzel elkevertem és hozzá calciumcarbonátot, valamint brómot elegyítettem. A keverék egy napig állt. A brómot vízfürdőn elpároltam s az előbbieket ismét hozzá adagoltam. A keverék egy napig újra állt. Miután ekkor a Faber és Tollens jelezte gyapotszétbomlás nem következett be, az egész eljárást körülbelül 12—14-szer ismételtam. Csakis ekkor következett be a gyapot némi szétesése. Utána jónak láttam a tömeget vízfürdőn 4 óráig hevíteni, hogy a teljes szétesés bekövetkezzék. A pépes masszát forrón leszivattam alkohollal, és éterrel kimostam; vászonon át kisajtoltam és kénsav fölött szárítottam. A nyeredék 92% volt.

e) Ammoniumpersulfáttal.<sup>2</sup> A gyapotot az ammoniumpersulfáttal keverve  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  óráig hevítettem. Az elegyítést ismételtam azzal a különbséggel, hogy a forralást 1 óráig folytattam. A tömeget leszivatás után meleg vízzel, azután alkohollal, éterrel kimosva, kénsav fölött szárítottam. Nyeredék 66·4% volt.

f) Káliumpermanganattal.<sup>3</sup> Tapasztalatom szerint a következő eljárás vezet legjobban célhoz. A gyapotat ugyanannyi káliumpermanganatnak tízszeres mennyiségű, 15%-os kénsavoldatával elegyítettem. Vízfürdőn a káliumpermanganat teljes redukálódásáig hevítettem. Az ekkor szétporlott gyapottal az eljárást megismételtam négy ízben. A  $MnO_2$ -t 10%-os kénsavval eltávolítottam Nastjukoffal ellentétben két ízben, míg a Volhardt-féle reakció mangánt már nem mutatott. A leszivatott s utána 10%-os nátronlúgban oldott kocsonyás tömeget (ez az oldatás négy napi munkába került) sósavval újra kiválasztottam. Hideg és forró vízzel addig mostam, míg sósavra reakciót nem kaptam, majd alkohollal, éterrel is kimostam és kénsav fölött megszáritottam. A nyeredékem kétszeri oxidálás után 40—41%, míg próbául végzett négyszeri oxidálás után 47% volt.

g) Káliumbichromattal. A gyapotat  $K_2Cr_2O_7$  és 50·11%-os kénsav-elegyével hagytam érintkezni. Ezután 2 óráig hevítettem. Utólag végzett vizsgálataim azt bizonyították, hogy az eljárást célszerű néhányszor megismételni. A tömeget leszivatás után hideg vízzel, forró vízzel, alkohollal, éterrel kellően kimostam és tömkénsav fölött szárítottam. Nyeredék 74·2%.

h) Hidrogénperoxiddal.<sup>4</sup> Az irodalomban talált eljárás alkalmatlannak és bizonytalannak mutatkozott. Én 60%-os  $H_2O_2$ -oldattal 30 napig állani engedtem a kellő mennyiségű gyapotat; ez idő alatt négyszer frissítettem föl az oxidáló anyagot. A porrá omlott tömegről a folyadékot leszivattam. A hidrogénporoxidot próbáig kimostam vízzel, utána alkohollal, éterrel. Nyeredék 60—62%.

<sup>1</sup> Faber és Tollens: Berichte d. deutschen Ch. Ges., 1899, 3, 2589.

<sup>2</sup> Chem.-Zeitung, 31. 833, 844, 857. Hugo Ditz.

<sup>3</sup> Nastjukoff, Berichte d. deutschen Chem. Ges., 1900, 2, 2237.

<sup>4</sup> Bumcke, Wolfenstein, Ber. d. deutschen Ch. Ges., 1899, 2, 2495.



Az így előállított oxycellulózoknak hívott vegyületek elemzési eredményei a következők voltak:

Oxycellulóz félesége	Lemért anyag g.	C %	H %	O %	hamú %
KClO <sub>3</sub> -al előállítva	0.7654	42.34	6.11	51.31	0.10
HNO <sub>3</sub> -val „ 1.	0.8610	43.26	5.99	50.86	0.14
HNO <sub>3</sub> -val „ 2.	0.7600	43.30	6.11	50.30	0.04
Chlormészszel „	0.6991	43.50	6.12	50.50	0.09
(H <sub>4</sub> N) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> -tal „	0.7108	30.31	3.50	66.40	0.13
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -tal „	0.8631	42.99	6.30	50.63	0.02
KMnO <sub>4</sub> -tal „	0.6700	43.02	5.99	51.30	0.31
Brómmal „	0.7001	42.26	5.99	51.83	0.04
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -dal „	0.6410	43.61	6.08	50.04	0.28

A cellulóz oxidált termékének szerkezetére nézve nagy nézeteltérések vannak. Némelyek szerint egynemű vegyület, mások szerint keverék. A vizsgálatok eredményei nem egyeznek. Utóbbi körülményt annak tulajdonítom, hogy az eddig ismert oxycellulózokat senki sem vizsgálta egyenlő eljárások szerint.

Már Cross és Bewan, Tollens, Faber, Nastjukoff, Witz, Traup de Haas is sejtették, hogy az oxycellulóz nem vegyület, hanem keverék. Hangoztatták, hogy az oxycellulózban az anyagok keveredése valószínűleg nemcsak fizikai, hanem kémiai is. Minthogy mindezideig csak egyes, fontosabbnak tetsző oxycellulózt vizsgáltak, különösen Faber és Tollens, elhatároztam, hogy az általam előállított vegyületekkel végzek kísérleteket a különböző vélemények tisztázása érdekében.

A lemért, oxycellulóznak nevezett anyagot calcium-, stroncium- és báriumhydroxidokkal főztem, meghatározott mennyiségű víz jelenlétében. Legelső kísérletsorozatamat a 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> óráig főzött salétromsavval, a 4 óráig szintén salétromsavval, főzéssel, valamint a KClO<sub>3</sub>-al, a chlormészszel, a káliumpermanganattal, a káliumbichromattal, a brómmal, a hidrogén-peroxiddal előállított oxycellulózt calciumhydroxiddal végeztem. Az ammoniumpersulfáttal készült vegyületet az elemzés peroxycellulóznak bizonyította, a vizsgálataim körébe nem vontam be. A stronciumhydroxiddal és báriumhydroxiddal, jóval későbbben végzett kísérletsorozat inkább ellenőrzésül szolgált, s eredményei megegyeztek a calciumhydroxiddal végzett vizsgálat eredményeivel.

A bárium-, stroncium-, calciumhydroxiddal, melyet mindig frissen állítottam elő, több, előzetes kísérlet alapján megállapított, hűtőcsővel ellátott tágas lombikban főztem a különböző módon előállított oxycellulózt. Kihülés után a folyadékot leszívattam. Széndioxiddal telítettem és csontszénnel főztem. A megtisztult folyadékot vízfürdön besűrítettem és az oldatot kristályosító csészében állani hagytam. Minden egyes esetben finom, tűszerű kristályok váltak ki. Ezeket összegyűjtve, forró vízből újra kikristályosítottam. Vízrel, alkohollal, éterrel kimosva megszáritottam és megelemeztem.

(Folytatása következik.)



## Szerves chemia.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

**A cheirolin ismerete.** Wilh. Schneider. Mikor a szerző az *Erysimum namum compactum* és *Cheirantus cheiri* magjából előállított cheirolint összehasonlította, azt találta, hogy kémiai és fizikai tulajdonságuk teljesen megegyeznek, de kén tartalmuk lényegesen magasabbnak bizonyult (35.7%). További vizsgálatok kapcsán azt is megállapíthatta, hogy a cheirolint a  $C_5H_9O_2NS_2$  képlet illeti meg (mol. súly = 179), nem pedig a szerző és Wagner által korábban megállapítottak. Natriumhydroxiddal a mustárolajhoz hasonlóan bomlanak, mikor  $CO_2$  és  $H_2S$  és ami:  $C_4H_{11}O_2NS$  keletkezik, miből következik, hogy a cheirolin a már említett magvakban glükózid alakjában fordul elő, s nem alkaloid.

(*Arch. f. exp. Path. u. Pharmac.* 41, 302.)

**Eljárás az anthrachinonsorozat mercaptánainak előállítására.** Az anthrachinon-sorozat rhodanidjeit alkalifémhydroxid hatásával alakítják át.

(208,640. sz. német szabadalom.)

**Új, általános érvényű módszer aromás aldehidek szintézisére.** Guyot A. Az  $\alpha$ - $\beta$ -diketonsavésztereknek az a (X.CO.CO.CO.OR) tulajdonságuk, hogy az  $\alpha$  helyzetben lévő carbonylcsoport szénatomán valamely phenol, szénhydrogén vagy harmadrendű aromás amin egy molekulája rögzíthető, mi mellett acidylphenylglycolsavészterek [CO.OR.C(OH).(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Y).CO.X] keletkeznek. E kondenzálódás mindig p. helyzetben történik a phenol-, vagy aminocsoporthoz viszonyítva, ha pedig ez nem szabad, akkor nincs kondenzálódás, vagy az o. helyzetben megy végbe. A keletkezett termékek bizonyos kémszerek hatására egész mennyiségükben bomlanak, miközben a megfelelő aldehidek keletkeznek. E bomlás előidézésére gyakran elegendő, hogy az észtert fűlős tömény kénsavval 100° alatti hőmérsékre hevítsük.

(*Compt. rend.* 149, 788—790.)

**Néhány új vanillin-szintézisről.** Guyot A. és Gry A. Az előző ismertetésben említett módszerrel nagyon tiszta vanillint lehet előállítani. E végett a szerzők 250 g.  $ZnCl_2$ -t és 124 g. guajacolt 500 g. jégcetben oldtak és hozzá mesoxalsavból vagy  $\alpha$ - $\beta$ -diketonsavból a gramm-molekulásúlyú mennyiségét adagolták, mikor a kondenzálódás azonnal bekövetkezik. E keveréket 15 napig közönséges hőmérsékleten hagyták állni, azután néhány órán át 50°-ra hevítették, vízzel hígították, éterrel kioldották s az esetleg változatlan maradt guajacolt vízgőzzel átdesztillálták. A keletkezett kondenzációs termékek oxidálva, egész tömegükben vanilloylcarbonsavvá alakulnak át, mely utóbbi egyenlő súlyú dimethyl-p-toluidinnel 170°-ra hevítve, vanillinra és széndioxidra bomlik.

(*Compt. rend.* 149, 928—931.)

**Az aminosavak, peptonok és proteinek katalitikus hatásáról bizonyos szintéziseknél.** Dakin H. D. A malonsavnak, vagy malonsavas nátriumnak kondenzálása furfurollal, benzaldehiddel, o—m és p-nitrobenzaldehyddel és fahéj-aldehyddel, aminosavaknak, peptonoknak és proteineknek mint katalizáló anyagoknak jelenlétében, oly kísérleti körülmények között is sikerült, a melyek között katalizátorok nélkül kondenzálódás nem következik be.

(*Jour. of. biol. Chem.* 7, 49—55.)

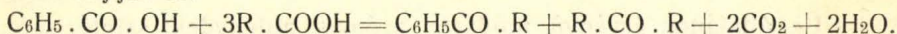


**A phenolok és aminek acylezéséről.** A. Kaufmann. Az említett anyagok könnyen acylezhetők, ha valamely száraz közömbös oldószerben feloldva, a számított mennyiségű savanhydrid hatásának vetik alá. Az acylezés fölmelegedés közben, mennyiségileg megy végbe s a keletkezett acylszármazék többnyire kristályalakban válik le. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 42, 3480—3483.)

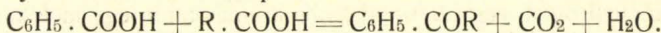
**Szénsubnitrid  $C_4N_2$ .** Mouren Ch. és Bougrand J. Ch. E vegyületet szerzők akként állították elő, hogy a butindiamidból ( $CO \cdot NH_2 \cdot C : C \cdot CONH_2$ ) két mol. vizet vontak el. Ebből kifolyólag szerintők a kérdéses vegyület butindinitrid:  $N : C \cdot C : C \cdot C : N$ , illetőleg dicyanacetylen; de felfogható mint a szén cyanidja is  $C_2(CN)_2$ . E vegyület finom fehér tüket alkot, melyek  $20.5-21^\circ$ -on olvadnak, fp.:  $76^\circ$ . Szaga és gőzeinek erősen izgató tulajdonságai után cyanra emlékeztet. Valamely izzó testtel érintve, azonnal meggyul, a levegőn  $130^\circ$ -ra hevítve, szintén meggyul és biborvörös lánggal ég el.

(*Compt. rend.* 150, 225—227.)

**Aromás ketonok katalitikus előállítása.** Senderens J. B. Vegyes aromás ketonok keletkeznek aliphás ketonok mellett, ha benzoésav, vagy benzoésavanhydrid és aliphássav keverékét  $430-460^\circ$  között thoriumoxid fölött hajtják át:



Az aliphás keton keletkezése teljesen háttérbe szorul, ha egyenlő molekulasúly benzoésavat és aliphás savat összekeverve alkalmaznak:

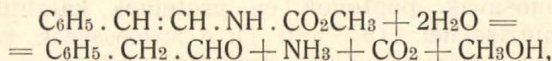


Ekkor azonban a hőmérséketet  $500^\circ$  fölé kell emelni, minek következtében a ketonok többé-kevésbé bomlanak. A gyakorlatban legjobbnak bizonyult az oly keverék, a mely 1 rész benzoésavból és 2—3 rész zsírsavból áll. Megjegyzendő, hogy a toluolból előállított benzoésav éppen oly jól használható, mint a vegytiszta.

(*Compt. rend.* 150, 111—112.)

**A legegyszerűbb zsírról, a glyceryltriformiátról.** Van Rombough P. Ha glycerint fölös mennyiségű  $100\%$ -os hangyasavval ismételtlen hevítenek, könnyen keletkezik triforminban gazdag észterkeverék, melyből szakaszos desztillálás és sok sikertelen kísérlet után végre sikerült cseppfolyós ammoniában egy parányi kristályt kapni, mely közül azután a szívós tömeg fölmelegedésénél  $0^\circ$ -ra, kristályos pép vált ki. A kristályos pép ismételt lepréselése és átolvasztása után (alacsony hőmérséken) végül  $18^\circ$ -on olvadó, szintelen kristályok keletkeztek, melyek tiszta glycerintriforminnak bizonyultak  $[C_3H_5(OCHO)_3]$ . Ez anyagnak fp.-ja  $762$  mm. nyomás alatt  $266^\circ$ . Az egész tiszta anyag gyorsan desztillálva, alig bomlik; lassan hevítve,  $210^\circ$ -on világos gőzfejlődés észlelhető. Ez az anyag hideg vízben nem, de melegben oldható. (*Zeitschr. f. physik. Ch.* 70., II. Arrhenius Festband 459—461.)

**Az aldehidek és indol szintéziséről.** Weerman R. A. A styrylaminohangyasavmethylészter sav hatására a következő egyenlet értelmében bomlik:



azaz phenylacetaldehyd keletkezik. Ugyanilyen körülmények között az o. nitrostyrylaminohangyasavmethylészter o. nitrophenylacetaldehydre bomlik. Ha az utóbbi vegyületet nátriumbisulfitban oldják és vapporral hevítik, indol keletkezik.

(*Rec. trav. Chim. Pays Bas.* 29, 18—21.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszký**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tűnények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félévszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyfoky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.




**Magyar birodalom állatvilágának katalógusa.** Arthropodák. 35—20 kor.  
**Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.  
**Pethő,** A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel táblával. 30—20 kor.  
**Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.  
**Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.  
**Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.  
**Pungur,** A magyarországi fücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.  
**Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.  
 — A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.  
**Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.  
**Richard,** Océanográfia. 1 arczképpel és 344 rajzzal. 14—10 kor.  
**Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.  
 — Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.  
**Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.  
**Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy szinképpel táblával. 8—5 kor.  
**Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.

**Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.  
**Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.  
**Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.  
**'Sigmund,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.  
**Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.  
**Szádeczky,** A zempléni sziget-hegység geológiája. 240—1 kor.  
**Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.  
**Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.  
**Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.  
**Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.  
**Természettudományi Közöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.  
**Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.  
**Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.  
**Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.  
**Wodetzky,** Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.  
**Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**I.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennyolczadik évfolyamának 8. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megczímzett utalványt csatolunk.

**2. Lapunk** teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytésziki kémia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmund Elek „Mezőgazdasági kémia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik

és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia“, a tizennegyedik és tizenötödikhez Barfal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia“ című munkájának még hiányzó iweit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. SZEPTEMBER

XVIII. ÉVFOLYAM. 9. FÜZET

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
Vizsgálatok a folyós racemtestek létezéséről. Irta: <i>Gróh Gyula</i> .....	129
A pentamethyldigallussavmethyleter szintézise. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> ...	135
Különböző módon előállított oxy- és hydroczellulózok megvizsgálása. Irta: <i>Szaffka Tihamér</i> .....	137

CHEMIA HALADÁSA.

SZERVES CHEMIA.

Rovatvezető: *Dr. Bittó Béla.*

Új brómozó eljárás. — A tiszta cyanamid egyszerű előállítási módja. — Eljárás bromdiaethylacetylcarbamid előállítására. — Új módszer isochinolinbázisok szintézisére .....	143
A kor hatása az ánizsolaj összetételére. — A guaninnak xanthinná való átala- kításáról sósavval. — A cheirolinról, a cheiranthus cheiromagjának mustár- olajáról. Megbontása és szintézise. — A $C=C-C=C$ típusú két kettős kötést tartalmazó (conjugált) szénhydrogének polimerizálódásáról .....	144

---

*Minthogy a melléklet nem készült el, a Folyóirat füzeteit melléklet nélkül  
adjuk ki. A mellékletet utólagosan egyszerre küldjük meg.*

---

### Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjen-  
gösséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a  
kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl,  
hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT  
HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. SZEPTEMBER.

9. FÜZET.

## Vizsgálatok a folyós racemtestek létezéséről.<sup>1</sup>

Irta: *Gróh Gyula.*<sup>2</sup>

Daczára azoknak a vizsgálatoknak,<sup>3</sup> a melyek egyik vagy másik folyékony „racemvegyület” racem, vagy összetevőire való disszocziált voltának megállapítására törekedtek, nincsenek bizonyító erejű kísérleti adataink a folyós racemtestek létezéséről.

Ez októl indítatva több úton iparkodtam e kérdés megoldására kísérleti adatokat szolgáltatni.

Kísérleti anyagul mindegyik esetben a szőlősavas metylt használtam, az olvadáspontja feletti hőmérséken. Ez az anyag azért bizonyult alkalmasnak és érdekesnek, mert kétségtelen, hogy szilárd állapotban racemvegyület.

1. Minthogy a kristályosodás-sebesség idegen anyagokkal szemben felette érzékeny s a különböző kristályos anyagoknál nagyon eltérő, de az egyes anyagokra felette jellemző adat, vizsgálata céljaimra alkalmasnak mutatkozott.<sup>4</sup>

Tekintve azonban, hogy a kristályosodás-sebesség csekély mennyiségű szennyezésekkel szemben is tulságos érzékeny, fokozott gondot kellett készítményeim tisztaságára fordítani. A tisztaságot magával a kristályosodás-sebességgel ellenőriztem, az alább idézendő kísérleti berendezéssel. Így azt találtam, hogy a Kahlbaum-féle szőlősavas metyl kristályosodás-sebessége 57 C<sup>0</sup>-on 15·7 mm. perczenként; kétszeri, alkoholból történt átkristályosítás után a sebesség 17·9 mm.-re emelkedett. További tisztítás ezután fölöslegesnek bizonyult. Sokkal nehezebb volt

<sup>1</sup> Készült a berlini tudományegyetem phys.-chem. intézetében Nernst tanár kezdeményezésére és vezetésével. Németül megjelent: Ber. d. d. Chem. Ges. **45.**, 1441.

<sup>2</sup> Ismertette az ásványtan-chemiai szakosztály 1912. május 28-án tartott ülésén.

<sup>3</sup> Ladenburg Berichte d. d. Chem. Ges. **44.**, 676. és az ott idézett számos irodalmi adat.

<sup>4</sup> Lidbury Berichte d. d. Chem. Ges. **39.**, 466. Van Bemmelen Festschrift, 297. old. (Göttingen 1910.)



a j. borkősavas methyl tisztítása. A Kahlbaum-féle anyagot két ízben vakuumban frakcionálva, desztilláltam. A folyós desztillátum oltás után kristályosodott. Kristályosodás-sebessége  $25^{\circ}\text{C}$ -on  $0\cdot22$  mm. volt percenként. Ezt az anyagot azután benzolból háromszor átkristályosítottam, mindegyik kristályosítás után megmérve a kristály-sebességet. Eredményeim:  $2\cdot4$ ,  $3\cdot1$ ,  $3\cdot5$  mm. percenként. A harmadszori átkristályosítás után az anyag olvadáspontja  $50^{\circ}\text{C}$  volt. Az a körülmény, hogy a kristályok még mindig kissé összeállók voltak, azt mutatta, hogy az anyag még mindig tartalmaz csekély mennyiségű (vakuum-exsiccátorban el nem távolítható) vizet. További tisztítást azonban nem végeztem.

A szőlősavas és borkősavas methyl különböző arányú keverékeinek kristályosodás-sebességét Friedländer és Tammann<sup>1</sup> előírása szerint 2 mm. belső átmérőjű és  $0\cdot4$  mm. falvastagságú csövekben végeztem.

Sajnos, e mérések különösen a tiszta szőlősavas methylre vonatkozólag, ideálisan nem voltak keresztül vihetők, mert a szőlősavas methyl, de kisebb mértékben a szőlősavas methylt tartalmazó keverékek is, nagy hajlandóságaik lévén az önkéntes kristályosodásra, csak korlátozott fokig voltak túlűthetők. E miatt nem volt alkalmam a tiszta szőlősavas methyl kristályosodás-sebességét tág hőmérséki határok között vizsgálni, mely talán szintén képet nyújthatott volna a folyós szőlősavas methyl disszociáció, illetve asszociáció viszonyairól.<sup>2</sup> Úgy vélem, hogy más esetben ily irányban is fogok elérhetni valamelyes eredményeket.

Jelen esetben tehát csak a különböző arányú j. borkősavas methyl- és szőlősavas methylkeverékek (illetve különböző arányú j. és b. borkősavas methylkeverékek) kristályosodás-sebességét volt alkalmam megvizsgálni, ezt is, mint említettem, csak mérsékelt túlűtéseknel. Azt hiszem azonban, hogy ennek dacára is mindenütt elértem már a kristályosodás-sebesség maximális értékét, melyeket a rajzbeli görbévé egyesítettem.

Mindegyik értékem több kísérlet eredményének középértéke. Meg kell jegyeznem, hogy az egyes keverékeknel az ismételt mérések sohasem voltak oly jól egyezők, mint a tiszta borkősavas, vagy a tiszta szőlősavasmethylnél, sőt előfordult oly eset is, midőn ugyanazon keverékre vonatkozóan váltakozva kétféle eredményt kaptam (lásd a  $6\cdot25\%$  és  $43\cdot75\%$  b. borkősavas methyltartalmú keverékre vonatkozó eredményeket).

Méréseim eredményei és az aláhúzott számadatok felhasználásával készült görbe a következő:

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, **24.**, 152.

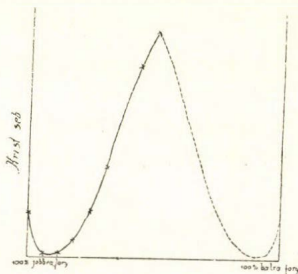
<sup>2</sup> Lásd az idézett Van B e m m e l e n Festschriftet.



Hőmérsék C°	Krist. seb. $\frac{\text{mm.}}{\text{min.}}$	Hőmérsék C°	Krist. seb. $\frac{\text{mm.}}{\text{min.}}$
100% <sup>0</sup> tiszta j. borkősavas methyl		25% <sup>0</sup> b. + 75% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl	
35	3·21	55	3·33
30	3·50	55	3·63
25	3·48	35	3·46
15	1·79	—	—
6·25% <sup>0</sup> b. + 93·75% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl		31·25% <sup>0</sup> b. + 68·75% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl	
25	0·21 (0·64)	55	6·88
115	0·21	45	7·16
12·5% <sup>0</sup> b. + 87·5% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl		43·75% <sup>0</sup> b. + 56·25% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl	
45	0·28	55	15·2 (7·18)
35	0·32	45	14·8
25	0·26	—	—
18·75% <sup>0</sup> b. + 81·25% <sup>0</sup> j. borkősavas methyl		50% <sup>0</sup> b. + 50 j. borkősavas methyl	
46	1·23	70	12·0
35	0·99	60	17·4
—	—	57	17·9
—	—	55	17·9

Az említett nehézségek befolyást gyakorolhattak talán az egyes szám-  
adatok helyességére, azonban a görbe alakjára nézve semmi esetre sem.

A görbe lefutása a feltett kérdésre nézve határozott feleletet nem  
ad. Ha ugyanis feltételezzük, hogy az antipoda  
molekuláknak racemmolekulává egyesülése  
lassan történik, akkor ezek az adatok a mellett  
döntenek, hogy a szőlősavas methyl folyós  
állapotban is racemvegyületet alkot. De ha  
a mondott egyesülés nagy sebességgel tör-  
ténik, akkor ezekből az adatokból kérdésünkre  
felvilágosítást nem kaphatunk.



2. Nyilvánvaló, hogy Eötvös törvényének alkalmazásával e kér-  
dés talán legkönnyebben s legegyszerűbben közelíthető meg. Meghatá-  
roztam tehát a borkősavas methylnek és szőlősavas methylnek felületi  
feszültségét (capillárisal), továbbá a fajsúlyát 100 és 150 C°-on, s ezek-  
ből az adatokból kiszámítottam a molekulafelületienergia hőmérséki  
együtthatóit.

Méréseim eredményei a következők:

	Borkősavas methyl		Szőlősavas methyl	
	100°-on	150°-on	100°-on	150°-on
Emelkedés a kapillárisban	36·9	33·1	37·2	33·6
Fajsúly	1·246	1·191	1·247	1·193
Felületi feszültség	3·80	3·26	3·83	3·13
Molekula-felületi energia	1019	900	1028	915
A molekula-felületi energiahő- mérséklet együtthatója	2·37		2·26	



A molekulafelületi energia kiszámításánál csak az egyes molekulasúlyt, 178-at használtam.

Világosan állítják ezek az adatok, hogy a vizsgált hőmérsékleten a szőlőssavas methyl teljesen, vagy legalább is főtömegében disszocziálva van egyszerű molekuláká.

3. Bár a molekulafelületi energia hőmérséki együtthatója a racemtest disszociációja mellett határozottan döntött, mindazonáltal érdekesnek mutatkozott a racemtest és az egyik összetevő j. borkősavas methyl párolgási hőjének meghatározása.

E végett meghatároztam a két anyag forráspontját különböző nyomások alatt a Roloff-féle készülékben.<sup>1</sup>

Kísérleti adataim a következők:

<i>Szőlőssavas methyl.</i>			<i>Borkősavas methyl.</i>		
Forráspont <i>t</i>	Nyomás (Hg mm.) <i>p</i>		Forráspont <i>t</i>	Nyomás (Hg mm.) <i>p</i>	
	talált	számított		talált	számított
156.4	14.6	14.59	158.9	15.6	15.58
158.2	15.7	15.79	162.4	18.2	18.17
159.2	(16.1)	16.40	166.9	22.2	22.06
159.9	16.9	17.00	169.2	24.5	24.32
161.6	18.2	18.29	171.2	26.6	26.50
164.1	(20.0)	20.34	174.0	29.9	29.74
167.2	23.2	23.18	—	—	—
170.8	26.9	26.90	—	—	—

*p* értékeit a következő interpolációs képlet szerint számítottam:

$$\log p = -\frac{A}{T} + B$$

hol *A* és *B* a következő értékeknek adódtak ki: A szőlőssavas methyl-nél *A* = 3515, *B* = 9.35 és a borkősavas methyl-nél *A* = 3588, *B* = 9.50.

A molekula párolgási hő értéke tudvalevőleg

$$\lambda = RT^2 \frac{d \log p}{dT}$$

Interpolációs képletünk szerint

$$\frac{d \log p}{dT} = 2.3026 \frac{A}{T^2}$$

lévén,

$$\lambda = 2.3026 AR$$

E képlet szerint:

a borkősavas methyl-nél . . . . .  $\lambda = 16,400$  cal.

a szőlőssavas methyl-nél . . . . .  $\lambda = 16,070$  cal.

Minthogy e két érték közötti különbség a kísérleti hibák határain belül esik, fel kell tennünk, hogy a szőlőssavas methyl a vizsgált hőmérséken disszociált összetevőire.

<sup>1</sup> Zeitschrift für phys. Chemie, 11., 24.



Nernst professzor még egy módra hívta fel figyelmemet, mely alkalmas a feltett kérdésben feleletet adni. Ez a módszer a következőkben áll:

Állítsuk elő a folyós, inaktív testből és ennek oly oldószerben való telített oldatából álló rendszert, melyben az inaktív test csak kevésbé oldódik; határozzuk meg az oldat koncentrációját s tegyünk a rendszerhez kevés de ismert mennyiséget az egyik összetevőből; az egyensúly beállta után határozzuk meg egyrészt az aktív összetevő megoszlását, másrészt pedig az oldat összes koncentrációját. A kapott adatokból már most a tömeghatás törvényének érvényességét feltételezve, a következő megfontolások alapján következtethetünk a vizsgált anyag disszocziációjára.

Az egyensúlyi viszonyokat minden esetben a következő egyenletek határozzák meg:

$$(\overset{+}{R})(\bar{R}) = k_1 (\overset{+}{R}\bar{R}) \dots \dots \dots \alpha)$$

$$(\overset{+}{R})'(\bar{R})' = k'(\overset{+}{R}\bar{R})' \dots \dots \dots \beta)$$

$$(\overset{+}{R}\bar{R}) = k_2 (\overset{+}{R}\bar{R})'$$

hol  $(\overset{+}{R})$  és  $(\bar{R})$  az oldatban levő disszociált összetevők koncentrációját,  $(\overset{+}{R}\bar{R})$  pedig ugyanott a nem disszociált racemtest koncentrációját jelenti;  $(\overset{+}{R})'$  és  $(\bar{R})'$ , továbbá  $(\overset{+}{R}\bar{R})'$  ugyane koncentrációkat jelenti a megolvasztott fázisban.

Feltételezhetjük továbbá, hogy az *oldatban* a disszocziáció minden esetben teljes, illetve közelítőleg teljes.

Ha már most a megolvasztott fázisban csekély teljes, vagy közepes disszocziációt tételezünk fel,  $\alpha)$  egyenlet alakja mindegyik esetben más lesz. A szerint pedig, hogy a kísérleti adatok melyik egyenletnek megfelelő adatokat szolgáltatnak, következtetést vonhatunk a vizsgált folyós racemtest disszocziációjára.

a) Tegyük fel, hogy a disszocziáció nagyon csekély. Ez esetben, ha a folyós részből és annak telített oldatából álló rendszerhez az egyik összetevőből keveset teszünk, hatása abban fog nyilvánulni, hogy  $(\overset{+}{R}\bar{R})$  értéke csökkenni fog a Nernst-féle oldhatóságsökkenés törvény értelmében.<sup>1</sup> Ennek megfelelően, ha az oldatban levő nem disszociált molekulák koncentrációjának eredeti értéke  $L(\overset{+}{R}\bar{R})$  volt, akkor az aktív összetevő hozzátevése után az az érték  $L(\overset{+}{R}\bar{R}) \frac{C-c}{C}$  lesz, hol C a megolvasztott

<sup>1</sup> Nernst, Theor. Chem. V. Aufl. 149.



tott részben az összes koncentrációt,  $c$  pedig ugyanott a hozzá tett  
összetevő koncentrációját jelenti. Végeredményben tehát lesz

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = k_1 L (\bar{R}^+) \frac{C - c}{C} \dots \dots \dots \text{I.}$$

b) Ha nagyobb fokú a disszociáció, akkor a következő össze-  
függéshez jutunk:

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - (\bar{R}^+)' - (\bar{R}^-)'}{C_0} \dots \dots \dots$$

Legyen ezen egyenletben egyszerűség kedvéért

$$(\bar{R}^+)' = (\bar{R}^-)' = R ;$$

akkor

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = k_1 k_2 \frac{C_0 - c - 2R}{C_0} \dots \dots \dots \gamma)$$

Ebben az egyenletben  $R$  ismeretlen, azonban  $\beta$  egyenletből kiszámítható.  
Ezt u. i. így is írhatjuk:

$$(c + R) R = k' (C_0 - c - 2R)$$

honnan

$$R = -\frac{c + 2k'}{2} \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k' (C_0 - c)}$$

$R$  értékét a  $\gamma)$  egyenletbe helyettesítve lesz:

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = k_1 k_2 \frac{C_0 + 2k' \pm \sqrt{\frac{(c + 2k')^2}{4} + k' (C_0 - c)}}{C_0} \dots \dots \dots \text{II.}$$

c) Ha a megolvasztott racemtest disszociációja teljes, illetve ehhez  
közel áll, akkor felvehetjük, hogy a kevés mennyiségű aktív test hozzá-  
tevése által az  $(\bar{R}^+) (\bar{R}^-)$  értékben változás nem áll elő, azaz — ismételten  
hangoztatva: ha a tömeghatás törvénye alkalmazható — a  $\beta)$  egyenlet  
alakja

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = \text{konst.}$$

minek következtében  $\alpha)$  egyenletünk:

$$(\bar{R}^+) (\bar{R}^-) = \text{konst} \dots \dots \dots \text{III.}$$

Az I—III. alatti egyenletek felhasználásához elengedhetetlenül szük-  
séges a koncentrációk nagyon pontos meghatározása. Éppen e miatt  
a szőlősavas methyl e célra nem volt alkalmas, a megfelelő aktív  
összetevő: a szőlősavas methyl csekély forrgatóképessége miatt. Sajnos,  
e célra megfelelő anyagot ez ideig nem találtam. Megnehezíti ezt a sok  
követelmény, melyet az ilyen anyaggal szemben támasztanunk kell.



Szükséges ugyanis, hogy a vizsgálandó test alacsonyabb hőmérsékleten olvadjon, mint az oldószer (melyben csekély mértékben szabad oldódnia) forráspontja, azonkívül gondot kell fordítani az anyag tiszta előállítatóságára és a hig oldatokban való pontos meghatározhatóságára is.

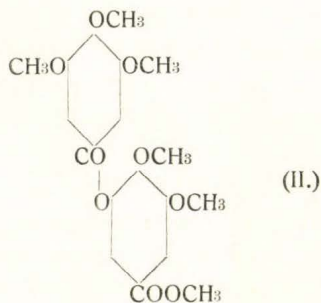
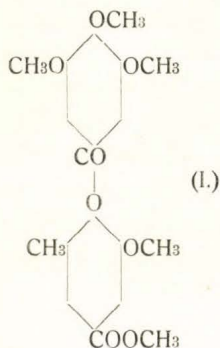
\* \* \*

**Összefoglalás:** A kísérleti anyagul használt megolvasztott szőlő-savas methyl molekulafelületi energiájának hőmérséki együtthatója és párolgási hője megegyezett az egyik aktív összetevő j. szőlő-savas methyl megfelelő értékeivel. Ez a körülmény kétségtelen bizonyítéka annak, hogy a szőlő-savas methyl a vizsgált hőmérsékleten aktív összetevőire van disszociálva. A kristályosodássebesség-mérések az ügy eldöntésében határozott eredményre nem vezettek.

## A pentamethyldigallussavmethyléter szintézise.<sup>1</sup>

Irta: *Mauthner Nándor.*

Az aromás oxycarbonsavakból kiinduló szintetikus munkáim<sup>2</sup> folytatásaképpen a digallussavak alkylszármazékainak szintézisét kíséreltem meg. Az elmélet szerint két molekula galussavból a carboxylgyököknek a hydroxylgyökökkel való kapcsolódása által a következő két stereoisomer pentamethyldigallussavmethyléter származtatható le:



Nierenstein<sup>3</sup> a tanninból egy digallussavat különített el, melynek szerkezetét ugyanő a második (II.) képlettel fejezte ki. Herzig és

<sup>1</sup> A budapesti kir. m. tud. egyetem II. chemiai intézetében készült dolgozat. Megjelent Journ. p. chem. [2] 84, 140 (1911).

<sup>2</sup> Ber. 41, 920 (1908); Ber. 41, 2530 (1908); Ber. 41, 3662 (1908); Ber. 42, 188 (1909); Ann. Chem. 370, 368 (1909); Journ. p. chem. [2] 82, 271; ugyanott [2] 82, 275; Mathem. és Természettudományi Értesítő 82 köt. (1910); ugyanott 29 köt. 1911.

<sup>3</sup> Ber. 43, 628 (1910).



munkatársainak<sup>1</sup> előző vizsgálatai kimutatták, hogy az oxycarbonsavaknak és a gallussavnak több hydroxylgyököt tartalmazó származékai is diazometán hatására megfelelő alkylszármazékokká alakulnak át. A természetben a növényi anyagokban előforduló digallussavakat a fentebbi eljárás segítségével az alkyl származékaivá változtathatjuk át és ez arra indított, hogy a digallussavak éterjeit szintézissel állítsam elő, mert ily módon a két vegyület azonosítása lehetséges. E munkám tárgya az (I.) képletnek megfelelő pentamethyldigallussavmethyleter szintézise. E vegyület szintézisére a glukosyringasav<sup>2</sup> szintézisénel tett megfigyelések vezettek. Ha a syringasavmethyleter lúgos oldatára a trimethylgalloylchlorid éteres oldatát közönséges hőmérsékleten hosszabb ideig hatni hagyjuk, a pentamethyldigallussavmethylester keletkezik. A fentebbi szintézis a pentamethyldigallussavmethyleternek az első (I.) képletszerű szerkezetét bizonyítja. Hydroliziskor ez a vegyület egyenlő részben trimethylgallussavra és syringasavra bomlik fel. Szándékom ugyanezen a módon az isomer digallussav (II.) szintézisét is megkísérlni. Minthogy a 3, 4 dymethylgallussav<sup>3</sup> nehezen állítható elő nagyobb mennyiségben, ez a szintézis hosszabb időt igényelni.

#### Kísérleti rész.

*Pentamethyldigallussavmethylester.* E vegyület előállításához szükséges trimethylgallussavat a gallussavnak dimethylsulfáttal való<sup>4</sup> kezelése útján készítjük. A trimethylgallussavat a további tisztítás céljából többször meleg vízből kristályosítjuk át. A trimethylgalloylchloridot phosphor-pentachloriddal állítjuk elő trimethylgallussavból W. H. Perkin jun. és C. Weizmann<sup>5</sup> adatai szerint. A nyersterméket vákuumban desztillálva tisztítjuk. A syringasavat trimethylgallussavból brómhydrogénsavval hevítve állítjuk elő és meleg vízből többször átkristályosítjuk. Methylalkohollal és sósavgázzal a syringasavat methylesterjévé alakítjuk át, végül pedig ligroinból átkristályosítjuk. A kondenzációt a következőképpen végezzük: 4 g. egészen tiszta syringasavmethylestert 1·5 g. nátriumhydroxidből és 60 cm<sup>3</sup> vízből készített nátronlúgban feloldunk és 4·4 g. trimethylgalloylchlorid éteres oldatával (60 cm<sup>3</sup>) 6 óra hosszat a rázógéppel jól összerázzuk. Rövid időmulva a kondenzációs termék kiválik és a reakció befejezése után szűréssel elkülönítjük az oldattól. A leszűrt kristályokat előbb híg nátronlúggal, majd vízzel kimossuk és

<sup>1</sup> Herzig u. Tscherne, Ber. 38, 989, (1905); Herzig, Ber. 41, 33, (1908); Herzig u. Renner, Monatschr. f. chem. 30, 543 (1909).

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> Herzig u. Pollak, Mon. f. chem. 23, 700 (1902).

<sup>4</sup> Graebe u. Martz, Ann. d. chem. 340, 219.

<sup>5</sup> Journ. Chem. Soc. 89, 1655 (1906).



máztalan porcellántányéron szárítjuk ki. További tisztítás céljából a vegyületet benzol- és petroleuméter keverékéből kristályosítjuk át. Termelési hányad 4·1 g. 0·1620 g. anyag adott: 0·3509 g. CO<sub>2</sub>-t, 0·0786 g. H<sub>2</sub>O-t; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 59·11%, H = 5·42%.

Kísérletileg talált értékek: C = 59·06%, H = 5·39%. A pentamethyldigallussavmethylészter színtelen tűkben kristályosodik, melyek 169–170 C°-on olvadnak meg. E vegyület nehezen oldódik éterben. Ligoirban és petroleuméterben oldhatatlan. A termék könnyen oldódik alkoholban és benzolban.

A pentamethyldigallussavmethylészter hidrolizise céljából a vegyületből 1 g.-ot 30 cm<sup>3</sup>-t meleg alkoholban oldunk és visszafolyó hűtőcsővel ellátott lombikban lassacskán a folyton forrásban levő oldathoz, 10 g. káliumhydroxydból és 100 cm<sup>3</sup> vízből készült oldatot adagolunk. A reakciókeveréket 10 óra hosszát forraljuk és azután az alkoholt ledesztilláljuk. Az oldatot sósavval megsavanyítjuk és éterrel többször kioldjuk. Az éter lepárolása után a savak keveréke mint kristályos tömeg marad vissza, melyeket calciumsóik által különítünk el egymástól és a savakat aztán újra felszabadítjuk. Reakciótermék gyanánt egy 167 C°-on olvadó, színtelen tűkben kristályosodó vegyületet kapunk, melynek összes tulajdonságait a trimethylgallussavéval egyezőnek ismerhetünk fel.

0·1723 g. anyag adott: 0·3566 g. CO<sub>2</sub>-t, 0·0877 g. H<sub>2</sub>O-t.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 56·60%, H = 5·66%.

Kísérletileg talált értékek: C = 56·44%, H = 5·64%. Második bomlási termék gyanánt a 202 C°-on olvadó syringasavat kapjuk.

0·1577 g. anyag adott: 0·3143 g. CO<sub>2</sub>-t, 0·0738 g. H<sub>2</sub>O-t. C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> képlet alapján a számított értékek: C = 54·54%, H = 5·05%.

Kísérletileg talált értékek: C = 52·35%, H = 5·19%.

A bomlástermékek gyanánt kapott savak mennyiségi aránya 1:1.

Ezt a vizsgálatot folytatom és mindenekelőtt ugyanezt a szintézist az isomer 3, 4 dimethylgallussavval fogom megkísérelni.

## Különböző módon előállított oxy- és hydrocellulózok megvizsgálása.

Irta: *Szaffka Tihamér*, okl. vegyész-mérnök.

(Vége.)

Az anyalúgot szirupsűrűre bepároltam, 94%-os alkohollal elegyítettem és a kicsapódott, kristályos szerkezetűnek látszó anyagot leszívítás után összegyűjtöttem, a már leirt módon kimostam, megszáritottam és megeleztem.



Rövidség kedvéért a talált eredményeket táblázatokba foglalom össze.

Oxidáló szer	Lemért mennyiség g.-okban	Földfém-oxid g.-okban	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>	Főzési idő (óra)	Nyeredék I. %	Nyeredék II. %
KClO <sub>3</sub> .....	12·5	2·5	155	12	3·2	—
HNO <sub>3</sub> 1. ....	5·0	5	313	14	3·0	2·5
HNO <sub>3</sub> 2. ....	12·5	2·5	155	12	2·7	—
Brom .....	27·5	5	180	14	4·0	—
Chlormész .....	12·5	2·5	155	12	2·6	—
KMnO <sub>4</sub> .....	12·5	2·5	155	12	3·9	—
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	12·5	2·5	155	12	3·5	6·2
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	12·5	2·5	155	12	3·1	5·8

Az első nyeredék elemzésének eredményei:

Oxidáló szer	C %	H %	O %	Földfém-oxid %	H <sub>2</sub> O %	Lemért anyag g.
KClO <sub>3</sub> .....	34·9	5·9	49·4	10·1	—	0·3102
HNO <sub>3</sub> 1. ....	35·4	5·7	48·5	10·9	—	0·4216
HNO <sub>3</sub> 2. ....	35·0	5·9	48·8	10·4	—	0·4100
Br .....	35·7	5·8	48·3	10·4	—	0·3615
Chlormész .....	35·7	4·9	48·6	10·6	—	0·5004
KMnO <sub>4</sub> .....	35·6	4·6	49·2	10·8	—	0·3120
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	36·0	4·6	50·1	9·8	—	0·6104
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	36·1	5·7	48·8	10·3	—	0·3221

E táblázat, valamint az előbbi is azokat az átlageredményeket tünteti fel, a melyeket a calcium-, stroncium-, báriumhydroxiddal való főzés alkalmával, illetőleg a háromszor nyolczféle termék megelemzésekor állítottam elő.

A táblázat adatai igazolják Faber és Tollens ama feltevését, hogy a brómmal, továbbá salétromsavval előállított oxycellulóz első kristályosodási termékeinek képlete (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>M; ha M = Sr, Ba vagy Ca.

A második nyeredék elemzésének eredményei:

Oxidáló szer	C %	H %	O %	Földfém-oxid %	H <sub>2</sub> O %	Lemért anyag g.
HNO <sub>3</sub> 1. ....	30·7	5·9	50·2	12·8	11·2	0·2465
Br .....	30·9	5·8	50·8	13·0	11·2	0·4260
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	31·0	5·9	50·7	13·1	11·4	0·3133
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	31·2	5·4	50·1	12·9	11·8	0·4132
HNO <sub>3</sub> 2. ....	—	—	—	—	—	—
KClO <sub>3</sub> .....	—	—	—	—	—	—
KMnO <sub>4</sub> .....	—	—	—	—	—	—
Chlormész .....	—	—	—	—	—	—

A második kristályosodási terméket csak 4 oxycellulóz esetében elemeztem meg, összesen tehát 12 izben vizsgáltam meg. Minthogy az elemzés adatai alapján a második kristályosodási termék (C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sub>4</sub>)M<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-nak



bizonyult, ( $M = \text{Ca, Sr, vagy Ba}$ ), főlösegesnek tartottam négy pontosan összevágó elemzés után másik négy ugyanoly vegyületnek megvizsgálását.

A különböző módon előállított oxycellulózok földfémhidroxidokkal, elegendő víz jelenlétében, szerves vegyületeket, nevezetesen *isosaccharinsavas földfém* és *dioxyvajsavas földfém* létesítenek.

Ebből messzeható következtetéseket vonhatunk az oxycellulózoknak nevezett vegyületek szerkezetére nézve. Vizsgálataim során ugyanis azt vettem észre, hogy az oxycellulózok, a földfémhidroxidokkal hevítve, részben, sőt nagyrészen, változatlanul maradnak. A mikor a földfémek leválasztása végett az oldatot széndioxiddal telítettem, a lecsapódó földfémcarbonátok magukkal ragadták a változatlan részt. Ezt úgy vizsgáltam meg, hogy a csapadékot sósavval szállítottam, a calcium utolsó nyomait vízzel kimostam és a maradékot szárítás után megelemeztem. Ez az anyag tiszta czellulóz volt, mely az oxycellulózok jellemző, sárga reakcióját nem adta.

Tehát bizonyos, hogy a czellulóz oxidálása alkalmával csak kis részben alakul át oxidációs terméké, nagyobbbrészt változatlanul czellulóz marad.

Ebből következik az is, hogy az oxycellulóznak nevezett termék, csak keverék és nem vegyület. Keveréke a czellulóznak többé-kevésbé oxidálódott termékkel, melynek összesége a tulajdonképpeni oxycellulóz. Minden esetben sikerült ezt bebizonyítanom, mert ha az oxycellulóznak tartott testek egyneműek, de különböző összetételűek volnának, a földfémhidroxidokkal való főzés alkalmával egymástól különböző elemzési adatokat kellett volna kapnom. De éppen az ellenkező áll; az oxycellulózok keverékek: az oxidáló szer erősségétől, az oxidálás idejétől, s a hevítés fokától függően czellulózt és egymással fizikailag, avagy chemiailag vegyült, vagy elegyedett több (esetleg egy), eddig még el nem különített oxidálódott czellulózt tartalmazó keverékek.

Az oxycellulóznak jellemző tulajdonsága, hogy Fehling-féle oldatot redukál. A redukálóképesség mértékei a Schwalbe-féle rézszámok, melyeken azt a grammokban értett rézmennyiséget értjük, mit 100 gramm levegőn szárított oxycellulóz a Fehling-féle oldatból redukálni bír. Schwalbe eljárását<sup>1</sup> a körülményekhez képest módosítottam, a mennyiben nem elektrolitikusan, hanem thiocyanátos módon határoztam meg a levált rézoxidot. E módszer pontossága megfelelt.

KClO <sub>3</sub> -tal előállított oxycellulóz rézszáma	8·6
HNO <sub>3</sub> 1.-val	7·2
HNO <sub>3</sub> 2.-val	7·0
Chlormészszel	6·4
KMnO <sub>4</sub> -tal	10·2
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -tal	8·0
Brommal	11·4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -tal	4·8

Az oxycellulózok lúgokkal felhevítve élénk arany-sárga színeződést létesítenek. E reakció a lúg minőségétől, töménységétől, a hőfoktól, az oxy-

<sup>1</sup> Ber. d. deutschen Chem. Ges. 1907, II. 1347.



cellulóz előállításának módjától függ. Vizsgálataimat 15%-os nátronlúggal, és káliklúggal végeztem.

Oxidáló szer	NaOH :	KOH :
KClO <sub>3</sub> .....	64 C <sup>0</sup>	75 C <sup>0</sup>
HNO <sub>3</sub> 1.....	77 "	82 "
HNO <sub>3</sub> 2.....	75 "	80 "
Chlormész.....	63 "	70 "
KMnO <sub>4</sub> .....	64 "	73 "
Brom.....	61 "	69 "
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	70 "	77 "
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	73 "	85 "

Látható, hogy ugyanazon töménységű káliumhydroxid magasabb hőfokon létesíti az aranyárga reakciót, mint a nátriumhydroxid. E vizsgálataim után úgy találtam, hogy mennél intenzívebben s mennél alacsonyabb hőfokon áll be az arany színű reakció, annál intenzívebben redukálja a Fehling-féle oldatot. A redukálás oka az oxycellulóz kismértékű aldehid természete, melylyel nézetem szerint az aranyárga színeződés feltétlenül összefügg.

Oxycellulózokból triacetyloxycellulózokat is állítottam elő. Minthogy az eczetsavanhydrides eljárás czeლობიოზacetátokat eredményezhet, melyet az elszappanosításkor Hordt és Stremayer szerint czeლობიოზokká és oxycellulózzá válnak, az acetilchloriddal igyekeztem célhoz jutni. Tüzetes vizsgálatok hiányában most csupán a nyeredékekről számolok be.

Acetyloxycellulóz félesége	Nyeredék %
KClO <sub>3</sub> -al előállított oxycellulózból triacetyl-származék	14.2
HNO <sub>3</sub> 1.-val " " "	15.8
HNO <sub>3</sub> 2.-val " " "	14.6
Chlormészszel " " "	17.0
KMnO <sub>4</sub> -tal " " "	13.6
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -tal " " "	12.2
Brommal " " "	10.4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -dal " " "	13.8

Az oxycellulózoknak a cellulózzal és a hydrocellulózzal szemben erős bázisos festékeket felvevő tulajdonsága van. Az előállított oxycellulózokat sikerült közvetlenül élénk színűre festenem methylenkékkel, malachit-zölddel, újfuchsinnal és safraninnal.

## II. Adatok a hydrocellulózok ismeretéhez.

A hydrocellulózok még az oxycellulózoknál is ismeretlenebb szerkezetű testek. Megelemzésük eredményre nem vezetett; nézetem szerint nem is vezethet, mert a hydrocellulózok hidratizálódott, hidrolizálódott, oxidálódott és nem oxidálódott cellulóz keverékei. Készítettem hydrocellulózt:

a) 15%-os sósavval. A gyapotot a savval 24 óráig állani engedtem. Leszivatás után vízzel, alkohollal, éterrel kimostam, szétdörzsöltem, újra leszívtam. Utóbbi eljárásokat többször ismételve, a nyeredék 64%;



b) 30<sup>0</sup>/o-os sósavval. 12 órai állás után vászonon átsajtoltam, alkohollal kimostam. A sajtolást, kimosást 4—5 ízben ismételtam. Nyeredék 58<sup>0</sup>/o ;

c) 3<sup>0</sup>/o-os kénsavval, 48 órai állási reakció után, hasonló módon mosva a nyeredék 77<sup>0</sup>/o ;

d) 55·5<sup>0</sup>/o-os kénsav, 6 órai állás teljesen elkocsonyásította a gyapotot. Az előállítás többi része az előbbiekhez hasonló. Nyeredék 69<sup>0</sup>/o ;

e) 10<sup>0</sup>/o-os ecetsavval. Négy napig hagytam a gyapotot benne állani. Utána keverés közben 1/4 óráig főztem. A kocsonyás tömeget leszívtam, hideg, majd forró vízzel kimostam, 80<sup>0</sup>/o-os alkohollal négy ízben, 96<sup>0</sup>/o-ossal két ízben szétörzsöltem. Újra leszívatas után éterrel kimostam, szárítottam. Nyeredék 81<sup>0</sup>/o.

A hydrocellulózokat legjobban jellemzi a Schwalbe-féle rézszám, valamint víztartalmuk.

Vizsgálatom szerint:

A hydrocellulóz készült	Réz-szám
15 <sup>0</sup> /o HCl-val	5·2
30 <sup>0</sup> /o HCl-val	4·4
3 <sup>0</sup> /o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val	5·0
55·5 <sup>0</sup> /o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val	3·2
10·0 <sup>0</sup> /o C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -val	4·0

Kitűnik, hogy a gyengébb savakkal előállított hydrocellulózok réz-számai, S a n g e és B e b l e nézetét megerősítőleg, nagyobbak, tehát a használt savak erőssége csökkenti a redukáló képességet.

A víztartalom meghatározását annyival is inkább fontosnak tartottam, mert fokából arra következtethetünk, hogy hydro- vagy hydrátcellulózzal van-e dolgunk.

A higroszkopos vízmennyiséget, bár H o f f m a n n<sup>1</sup> 90<sup>0</sup>-ot ajánl, 100—105 C<sup>0</sup>-on határoztam meg, mert előzetes kísérletek e hőfokot tűntették fel legalkalmasabbnak. Azonkívül a H o f f m a n n szerint a szárítás körülbelül 2 1/4 óráig tart, míg a 100—105 C<sup>0</sup>-on a szárítás körülbelül 1 óra alatt kész. Eredményeim:

A hydrocellulóz készült	Híg r. víz %
15 <sup>0</sup> /o HCl-val	8·9
30 <sup>0</sup> /o HCl-val	11·1
3 <sup>0</sup> /o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val	9·7
55·5 <sup>0</sup> /o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val	12·0
10·0 <sup>0</sup> /o C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -val	9·2

Az összes víztartalom meghatározására a xylopróbát alkalmaztam, Schwalbe<sup>1</sup> ajánlatára, azzal a különbséggel, hogy miután a nehéz,

<sup>1</sup> Dissertatio, Göttingen.

<sup>1</sup> Zeitschrift f. angew. Chemie, 1906, 2166 és Ber. d. d. Ch. Ges., 1907, II. 1347.



indifferens szénhidrogén csak a cellulózsejtek felbontására kell, xylol helyett toluolt használtam fel. Eredényeim :

A hydrocellulóz készült	Összes víz 0/0
15 0/0 HCl-val --- --- --- --- ---	14.2
30 0/0 HCl-val --- --- --- --- ---	15.4
3 0/0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val --- --- --- --- ---	14.3
55.5 0/0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val --- --- --- --- ---	16.3
10 0/0 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -val --- --- --- --- ---	17.3

Miután a hydrátcellulózok tipusos víztartalma sohasem a 9—12 0/0-on kívül, hanem mindig e határokon belül ingadozik, a hydrocellulózok pedig 3—5 0/0 chemiailag kötött vizet tartalmaznak, alábbi táblázatból kitűnik, hogy valóban hydrocellulózokkal volt dolgom. A hydrocellulózok chemiailag kötött vize :

A hydrocellulóz készült	Chem. víz 0/0
15 0/0 HCl-val --- --- --- --- ---	5.3
30 0/0 HCl-val --- --- --- --- ---	4.3
3 0/0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val --- --- --- --- ---	4.6
55.5 0/0 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -val --- --- --- --- ---	4.3
10.0 0/0 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -val --- --- --- --- ---	4.5

Vizsgálataim bebizonyítják, hogy savak hatására csak hydrocellulóz áll elő, nem pedig hydrátcellulóz, mint azt Ost állította. Bumcke és Wolfenstein-nek kell igazat adni, a savak hatására hydrocellulóz, a lúgok hatására hydrátcellulóz keletkezik. Különbség teendő azonban híg savak és töményebb savak hatása között. Híg savak hatására a cellulóz hidratizálódik, töménysavak hatására pillanatnyilag hidratizálódik, a mit rögtön a hidrolizálás folyamata követ.

A hydrocellulózok vizsgálatom szerint a lúgos aranysárga reakciót nem adják, Fehling-féle oldatot nem redukálnak, bázisos festékeket nem vesznek fel.

\* \* \*

Dolgozatomban összefoglalt vizsgálataim legnagyobb részét a M. kir. József-műegyetem chemia-technologiai laboratóriumában, kisebbik részét a M. kir. Tudomány-egyetem II. sz. Chemiai Intézetében végeztem. E helyütt köszönetemet fejezem ki László Ede Dezső műegyetemi cz. rk. tanár úrnak és dr. Weszelszky Gyula tudományegyetemi adjunktus úrnak, szíves tanácsukért és útbaigazításukért, melylyel fáradságos munkámban jóindulatúan támogattak.



## Szerves chemia.

Rovatvezető : *Dr. Bittó Béla.*

**Új brómozó eljárás.** Stark O. Ez a szerző úgy találta, hogy az általa vizsgált vegyületek vizes hypobromos sav hatására már a hidegen is pillanatnyilag brómhelyettesítési termékekké alakulnak. Az alkalmazásra kerülő hypobromos savoldat úgy készült, hogy 300 g. HgO-t és 102 g. Br-t váltakozva egy liter vízbe adagolt, s a HgO és Hg<sub>2</sub>O Br<sub>2</sub>-től szűrés útján megtisztított oldatot, mely 6·2% Br-t tartalmaz hypobromosav alakjában, alkalmazta kísérleteihez. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 43, 670—674.)

**A tiszta cyanamid egyszerű előállítás módja.** Baum Fritz. E czélból a szerző úgy járt el, hogy mésznitrogént teljesen közömbös kém hatású aluminiumsulfát tömény oldatába adagolta, mikor is a:

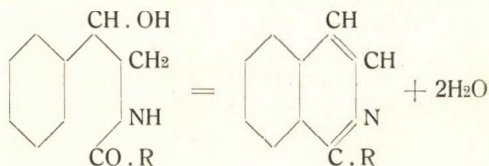


egyenlet értelmében, cyanamid keletkezik. A kivitelnél ügyelni kell, hogy mihelyt a tömeg lúgossá vált, friss aluminiumsulfátot, vagy híg kénsavat kell hozzá elegyíteni. A csapadéktól szűréssel megszabadított, közömbösített szüredék léghijas térben bepárolva, a tiszta cyanamidot hagyja vissza. A termelés majdnem egyezik a számitottal. (*Biochem. Zeitschr.* 26, 325—332.)

**Eljárás bromdiaethylacetylcarbamid előállítására.** Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Elberfeld. E vegyületnek értékes gyógyászati tulajdonságai vannak, kristályos, szagtalan, ízetlen, 114—118°-on olvad, de nem élesen, kevésbé oldódik hideg vízben, könnyen alkoholban és acetonban. Minthogy ezt az anyagot a gyomor jól tűri s az étvágyat nem rontja, nagyon értékes sedativum. Előállítása úgy történik, hogy bromdiaethylacetylhaloidok hatnak carbamidra, vagy hogy bromdiaethylacetylcyanamiddal vizet vétenek fel, vagy bromdiaethylacetylurethanra ammonia hat, vagy pedig a bromdiaethylacetylthiocarbamidból ként vonnak el, vagy végül diaethylacetylcarbamidra bróm hat.

(225,710. sz. német szabadalom leírása.)

**Új módszer isochinolinbázisok szintézisére.** Pictet Anné és Gams Alfons. Szerzők az egy helyzetben helyettesített isochinolinok, valamint magának az isochinolinnak előállítására kényelmes és gazdaságos előállításmódot találtak, mely úgy végezhető, hogy az acylezett aminocarbino-lokból forró toluol, vagy xylololdatban P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-dal vizet vonnak el, mikor is az átalakulás a következő egyenlet szerint megy végbe:



(*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 43, 2384—2391.)



**A kor hatása az ánizsolaj összetételére.** Knapp Arthur W. A különböző korú ánizs- és csillagánizsolajok összehasonlításából kitűnt, hogy ezek az olajok fajsúlya korukkal növekedik, s hogy az eredetileg balra forgató olajok jobbra forgatová alakulnak. Ez azért figyelemre méltó, mert eddig ezeket az olajokat, ha jobbra forgatták, hamisítottaknak tartották. Állásközből megdermedési és olvadási pontja csökken, mi mellett oldhatóságuk alkoholban, vagy alkohol és víz elegyében növekedik; illékonyaságuk a vízfürdőn és a szárító szekrényben alábbszáll. Ugyanez áll az olajok törésmutatójáról és jódszámáról is. (*The Chemist and Druggist*, 77, 197—198.)

**A guaninnak xanthinná való átalakításáról sósavval.** Fischer Emil. A guanin 25%-os sósavval főzve ammoniává és xanthinná alakítható át. Az átalakulás azonban lassú és a termelt mennyiség a számítottaknak csak 50%-a. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 43, 805—806.)

**A cheirolinról, a cheiranthus cheiromagjának mustárolajáról. Megbontása és szintézise.** Schneider Wilhelm. A cheirolin optikailag nem hatékony és teljesen közömbös kémhatású, vízben tetemes mennyiségben oldódik, különösen melegítve. A finoman őrölt magból tiszta éterrel nem oldható ki, csak akkor, ha az éterhez nedvesítés céljából hig szódadoldatot, vagy vizet elegyítünk. Ez arra mutat, hogy az a magvakban glükosid alakjában van jelen, mely utóbbi aztán víz jelenlétében nyilvánvalólag a magban foglalt enzim hatására szétbomlik. Ha a cheirolint hig savakkal, vagy alkalifémhidroxidokkal melegítjük, elsőrendű amin:  $C_4H_{11}O_2NS$  keletkezik, miből következik, hogy a cheirolin úgy bomlik a víz elemeinek hatására, mint bomlanak a mustárolajok, és hozzájuk hasonlóan  $NH_3$ -al és aminekkel thiocarbamidok keletkeznek. A cheirolinban lévő két különbözőképpen kapcsolt S-alak közül az egyik füstölő salétromsavval könnyen, a másik csak nehezen, s csak nagyon magas hőmérséken oxidálható kénsavvá. A két oxigénatom a HJ reakció után itélve, mind az említett bázisban, mind magában a cheirolinban is nem OH csoportok alakjában, hanem nyilván-

valólag mint  $SO_2$  van jelen. A  $CH_3S(CH_2)_3.N \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} C_6H_4$  alakú phtalimid-

vegyület a víz elemeinek hatására  $\gamma$ -aminopropylmethylsulfidra [ $CH_3.S.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ ] változik, mely oxidáláskor  $\gamma$ -aminopropylmethylsulfonná [ $CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$ ] alakul át; ez utóbbi pedig azonos a cheirolinból, víz elemeinek hatására keletkező aminnal. Az aminosulfon a Hoffmann-féle mustárolaj-reakció útján megfelelő mustárolajjá alakul, mely utóbbi a  $\gamma$ -thiocarbiminopropylmethylsulfon [ $CH_3.SO_2.CH_2.CH_2.CH_2.N:C:S$ ] azonosnak bizonyult a cheirolinnal. Ez a körülmény azért méltó figyelemre, mert ez az első eset, hogy természetben előforduló anyagban a sulfon-csoportot észlelték. (*Lieb. Ann.*, 375, 207—254.)

**A  $C=C-C=C$  típusú két kettős kötést tartalmazó (conjugált) szénhidrogének polimerizálódásáról.** Lebeden S. Az e fajta vegyületekre a polimerizálódás jellegzetes, és magasabb hőmérséken gyorsabban bekövetkezik. A polimerizálódás végterméke az alkalmazott hőmérséktől függ.

(*Orosz phys. társ. folyóirata*, 42, 949—960.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratához 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszký**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes keppel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arcza és jelme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagygő földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

**Magyar birodalom állatvilágának katalógusa**. Arthropodák. 35—20 kor.



- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A pétervári hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szöveggel táblával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és miveltése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.
- A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Océanografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.
- Róna,** A légnomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy szinkép táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.
- Steiner,** A színes fotografozás. 7 színes táblával és 59 képpel. 6—4 kor.
- Szádeczky,** A zempléni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Cukrok, cukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wodetzky,** Őstöröksök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.** ~~DE~~ A Magyar Kémiai Folyóirat tizenharmadik évfolyamának 9. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki kémia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági kémia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik

és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia“, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia“ című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műgyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN

**THAN KÁROLY**

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. OKTÓBER

XVIII. ÉVFOLYAM. 10. FÜZET

BUDAPEST

KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

	Oldal
A thioindoxylról. Irta: <i>Dr. Szász Dezső</i> .....	145
Rádioaktivitás és atómielmélet. Irta: <i>Weszelszky Gyula</i> .....	154

CHEMIA HALADÁSA.

ERJEDÉSEL KAPCSOLATOS TERMÉKEK ÉS JELENSÉGEK.

Rovatvezető: *Osztróvszky Antal*.

Pentózik viselkedése erjedő folyadékokban. — A fény hatása a must erjedésére 160

---

---

*Minthogy a melléklet nem készült el, a Folyóirat füzetait melléklet nélkül adjuk ki. A mellékletet utólagosan egyszerre küldjük meg.*

---

---

### Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztést; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítékkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nagy nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

## HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. OKTÓBER.

10. FÜZET.

### A thioindoxylről.

Irta: Dr. Szász Dezső.<sup>1</sup>

#### I. A thioindoxylről általában.

A legrégebben és legnagyobb mennyiségben alkalmazott textilipari festőanyag, az indigó nagy elterjedtségét kiváló tartósságának és annak a ténynek tulajdoníthatjuk, hogy a szöveten elég egyszerű eljárással rögzíthető. Lúgos fürdőben hydrosulfittal készített oldatába „csávéba” mártott textilanyag a leukovegyületet felveszi, mely a levegőn indigókékévé visszaoxidálódván, a szövetet kékre festi. A sok pótlóanyag közül, melyek célja lett volna az indigót kiszorítani és olcsóbb anyaggal helyettesíteni, egynémelyik elterjedt ugyan, ez azonban az indigófogyasztást nem csökkentette.<sup>2</sup>

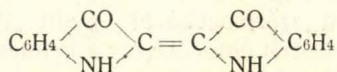
Az indigó a tartóssági próbák közül csak a dörzsolési próbát nem állja ki, a pótlására szánt anyagok ellenben, vagy a fény, vagy a chlor, a savak, a lúgok stb. hatásának nem állnak ellen kellőképpen.

Nem hiányzottak az indigóval analog szerkezetű, esetleg nála értékesebb festékek előállítására törekvő kísérletek sem. Ilyenek voltak a naphtindigók s némely halogénezett indigó. Ezek a festékek azonban, csak a legújabb időben, főleg a baseli „Chemische Industrie” útján váltak iparilag fontosakká.

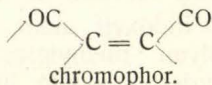
A festő-iparban használatos csávafestékeket

1. antrachinon és
2. indigoid festékekre osztjuk be.

Az indigoid csávafestékek az indigóval



analog szerkezetűek. Az analogia abban nyilvánul meg, hogy minden indigoid csávafesték jellemző atomcsoportja a



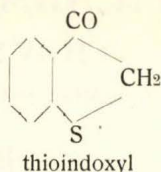
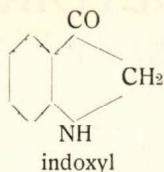
Az „indigoid”-ok fontos alapanyaga az indoxyl, a homolog és analog indoxylök. Ezek között is az indoxylon kívül legfontosabb a

<sup>1</sup> A Kir. József-Műegyetemen benyújtott doktori értekezés alapján.

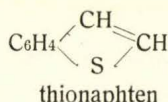
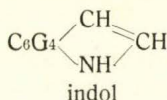
<sup>2</sup> Felsen: Der Indigo und seine Konkurrenten.



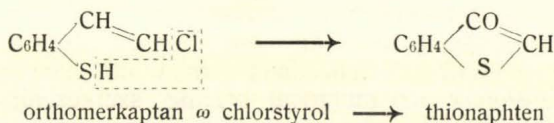
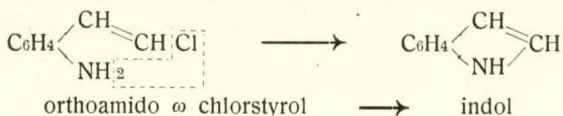
thioindoxyl, mely az indoxyltól — chemiai alkatát tekintve — abban tér el, hogy az imid gyököt kén helyettesíti benne.



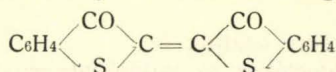
Ha megfontoljuk, hogy az indoxyl az indolnak ugyanolyan származéka, mint a thioindoxyl az indollal analog szerkezetű thionaphtennek és hogy ez a thionaphten ugyanolyan reakcióval állítható elő, mint az indol: várhatjuk, hogy a thioindoxyl az indoxylhoz hasonló eljárással készíthető.



és mindkettőt orthohelyzetben helyettesített  $\omega$  chlorstyrolból a sósav elemeinek elvonásával állíthatjuk elő:



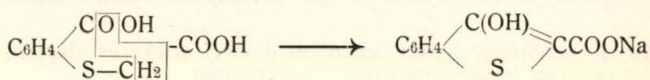
Igen valószínűnek tartom, hogy Friedländer P. e föltevésből indult ki, mikor olyan indigót akart előállítani, melyben az imid gyököket a kénatom helyettesíti. Ezt a feladatot sikerült Friedländer-nek megoldania és az előállított új, kén tartalmú indigó: thioindigóvörös



nagyszámú helyettesített származékával együtt „thioindigo“, „helindon“ és egynémelyik „ciba“ festék elnevezéssel a kelmefestő és szövetnyomtató ipar legbecsebb festékei közé tartoznak.

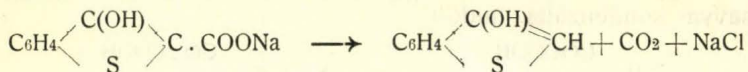
Ismeretes, hogy phenylglycinorthocarbonsavas nátriumból alkáliakkal való ömlesztéskor indoxylsavas nátrium keletkezik.

Friedländer olyan indoxylt akart készíteni, melyben az imid helyett kén van. Ezért olyan phenylglycinorthocarbonsavból kellett kiindulnia, melyben az imidet kénatom helyettesíti. Ezt az anyagot phenylthioglycinorthocarbonsavnak nevezhetnők és az alkáliával végzett ömlesztéskor kondenzálódását





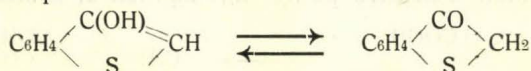
egyenlet szemlélteti. Savval való megbontásakor  $\text{CO}_2$  és thioindoxyl keletkezik



Az ilyen módon előállított thioindoxyl megismerése tárgya dolgozatomnak.

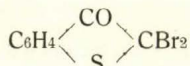
## II. A thioindoxyl szerkezetéről.

A thioindoxyl éppen úgy, mint az indoxyl, tautomer. Némely reakciójában mint 3-oxy-thionaphten, másban mint 3-keto-2-dihydro-thionaphten szerepel:

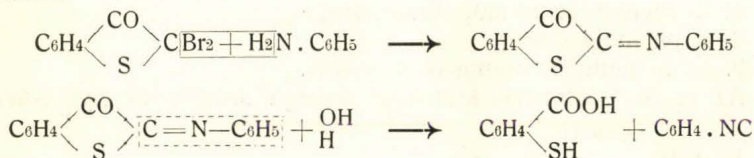


A következőkben e képletek helyességét bizonyítom, indokolom néhány reakcióval.<sup>1</sup>

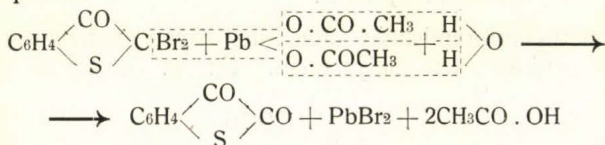
Bróm hatására először monobrom-, majd dibromthioindoxyl keletkezik. A monobromszármazék lúgos anyagokkal, a dibromszármazék magában hevítve, thioindigóra bomlik. Minthogy a benzolgyűrűben halogénnel helyettesített aromás vegyületek hevítéskor nem bomlanak meg, feltehető, hogy a bróm az oldalgűrűbe helyettesítődött be és így a dibromszármazék képlete



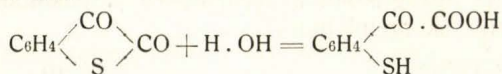
lenne. E képlet helyességét igazolja az, hogy anilinnel olyan anilid állítható elő, mely nátronlúggal melegítve isonitrilt és thiosalicylsavat keletkeztet.



De még más reakció is igazolja a dibromthioindoxyl, illetőleg a thioindoxyl képletének helyességét. A dibromthioindoxylból ólomacetáttal thioisatin kapható:



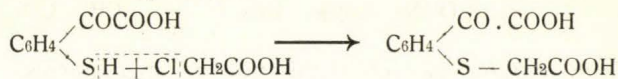
A thioisatin nátriumhidroxidban orthomercaptanbenzoylhangyasav alakjában oldódik fel:



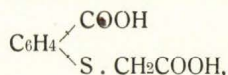
<sup>1</sup> Berichte 1908. p. 227.



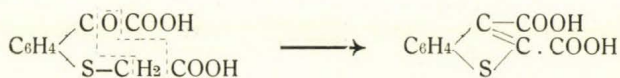
Azt, hogy vegyületben van hydrosulfyl (SH) atomcsoport, Friedländer úgy bizonyította be, hogy nátriumcarbonátoldatban monochlor-ecetsavval kondenzálta, midőn



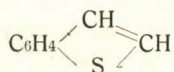
egyenlet szerint phenylthioglycolorthoglyoxalsav keletkezik, melyből tömény  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val CO és phenylthioglycolorthocarbonsav



nátriumhydroxiddal melegítve pedig, thionaphten-2, 3-dicarbonsav



jön létre. Ebből a dicarbonsavból a két carboxyl  $\text{CO}_2$  elemeinek elvonásával thionaphtenhez



juthatunk.

Ezek a reakciók elég szépen bizonyítják a thioindoxyl felirt kép-  
letének helyességét.

### III. Gyáripari előállítási módszerek.

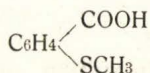
Thioindoxyl előállítására nincs annyiféle módszer, mint az indoxyl készítésére. Az indigócsoporthoz meglevő szintézisek közül a következő 3 eljárás van meg:

1. a phenylglycinorthocarbonsavas,
2. a phenylglycines,
3. és a methylantranilsavas eljárás.

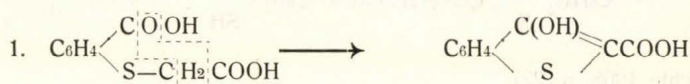
Az 1. és 2. szintézis kiindulási anyagai aromás thioglycolsavak, pl.

1.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$   
orthocarboxyphenylthioglycolsav.
2.  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{CH}_2\text{COOH}$   
phenylthioglycolsav.

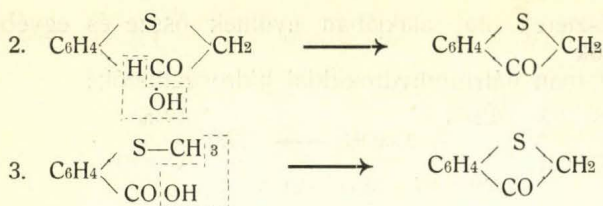
3. A methylantranilsavas eljárásához olyan methylantranilsav kell, melyben az imidet kén helyettesíti. Ez az anyag a thiosalicylsav methylétere.



Ezekben az anyagokban a gyűrűszerű kapcsolódás keletkezését a következő egyenletek szemléltetik:



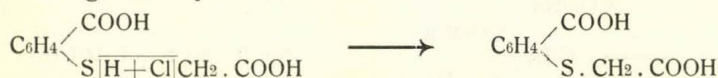




A thioindoxyl legtöbb előállítási módszerénél aromás thioglycol-savakból indulunk ki.

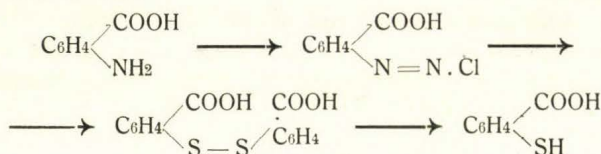
Ezek előállítására a következő módszerek szolgálnak:

1. Aromás merkaptánokból monochloreccetsavval gyengén szódás-oldatban melegítéskor pl.



Aromás merkaptánok e reakció következtében válnak ipari jelentőségűekké, tehát vázolom gyáripari előállításuk módjait.

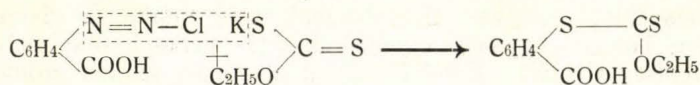
a) Ha helyettesített merkaptánokat akarunk előállítani, helyettesített aminok diazóvegyületéből  $\text{Na}_2\text{Sx}$ -dal dithioszármazékot és ebből redukálással monothioszármazékot készítünk. Így pl. thiosalicylsavat a következő egyenletek szerint



állíthatunk elő.

Ha thiosalicylsavra van szükségünk, laboratóriumban legczélszerűbb ezen eljárás szerint dolgozni (lásd alább), bár a sok szűrés, kimosás kissé hosszadalmassá teszik. A gyáripár törekvése közbelső vegyületek, mint pl. az aromás merkaptánok, kiküszöbölésével jutni a thioglycol-savakhoz. Ezért a diazoanthranilsavat nem  $\text{Na}_2\text{Sx}$ , hanem  $\text{Na}_2\text{S}$  oldattal bontjuk meg és a thiosalicylsavat sem állítjuk elő tisztán, hanem magát az oldatot monochloreccetsavval kondenzálják.

Kísérleteim szerint ezen egyszerűsített eljárás szerint az ortho-carboxyphenylthioglycolsav termelési hányada laboratóriumban 30—40%; úgy látszik, hogy a gyakorlatban sem jobb az eredmény; ez a magyarázata, hogy más anyagok segélyével cserélik ki a diazogyököt a SH gyökre. Leukhart szerint<sup>1</sup> e célra a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ,  $\text{CN} \cdot \text{SK}$ , de legjobban a xanthogénsavas kálium használható fel. Ez eljárás szerint a diazóvegyületet nátriumcarbonáttal lúgosított és 60°-ra melegített xanthogénsavas kálium vizes oldatába csurgatjuk, midőn heves nitrogén-fejlődés közben, aromás xanthogénészter keletkezik pl.:

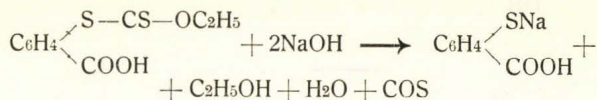


<sup>1</sup> I. pr. Ch. (2), 1890, p. 184.

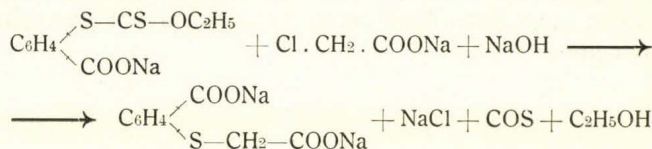


A xanthogénészterek olaj alakjában gyűlnek össze és egyéb terméktől elválaszthatók.

Alkoholos oldatban nátriumhydroxiddal hidrolizálhatók:

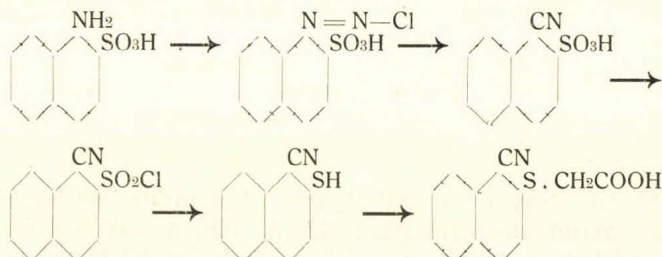


Meister, Lucius & Brüning szabadalmaztatták ezt az eljárást azzal a módosítással, hogy a xanthogénészter hidrolizisét thioglycolsav keletkezésével kötötték össze.

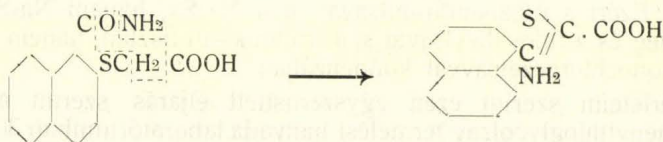


E szerint az eljárás szerint én is dolgoztam, körülbelül 60–65% termeléssel, de el kellett hagynom, mert a xanthogénészterek bűze fejfájást és étvágytalanságot okozott.

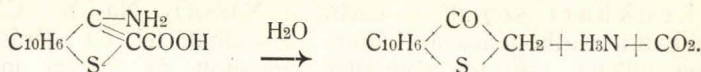
Aromás sulfosavchloridok redukálásával is kaphatunk merkaptant. Ha pl. naphthalinsorozatbeli thioindoxylt akarnánk készíteni, következőképpen járhatnánk el:



ebből nátriumhydroxiddal



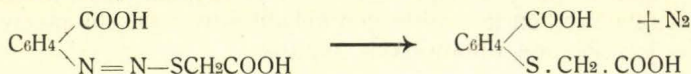
A létrejött 3-amido-2-carboxyszármazék savval naphththioindoxylra bomlik



Az eddig ismertett reakciók elve az volt, hogy a bármely módon előállított aromás merkaptánt az alifás monochlorezcetsavval egyesítjük. Az aromás thioglycolsavak előállításának más módja is elképzelhető. Ha aromás halogénvegyületet egyesítünk alifás merkaptánnal, mely célra a thioglycolsav  $\text{CH}_2\text{SH} \cdot \text{COOH}$  nagyon alkalmas, szintén aromás thioglycolsavak keletkeznek. Diazoegyületek a thioglycolsav nátrium-sójával először szilárd diazothioglycoláttá egyesülnek, melyből „molekulás” réz

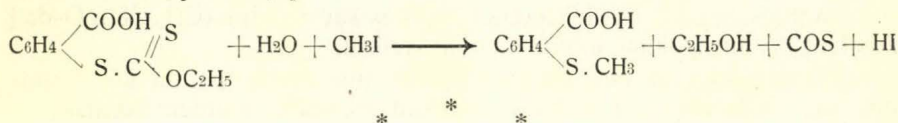


jelenlétében, nitrogénfejlődés közben, legjobb termeléssel 20<sup>0</sup>-on aromás thioglycolsavat kapunk. Pl.



Anthranylsavból 70—75% termeléssel sikerült ez eljárás szerint orthocarboxy-phenylthioglycolsavat előállítanom; a naphtylthioglycolsavat azonban csak gyenge eredménynyel tudtam ez eljárás szerint készíteni.

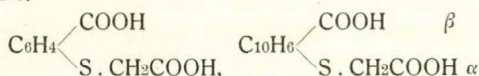
A thioindoxyl másik alapanyagát, a thiosalicylsavmonomethyl-éterét rhodanbenzoésavból, vagy orthocarboxyphenylxanthogenészterből methylező anyagok, mint  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_4\text{Na}$  jelenlétében végzett hidrolizissal állíthatjuk elő, pl.



Aromás thioglycolsavakból

1. lúgos, 2. savanyú, 3. közömbös kondenzáló anyagokkal készíthetünk thioindoxylt.

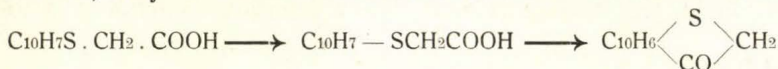
A nátriumhydroxidos összeolvasztást olyan thioglycolsavaknál használhatjuk, a melyekben a thioglycolsavmaradék és a carboxyl ortho-helyzetben van. Pl.



Míg az indoxylösszeolvasztásnál nagy gonddal kell ügyelni arra, hogy a kondenzáláshoz használt anyagok víztől mentesek legyenek, addig a thioindoxylösszeolvasztásnál a víz jelenléte határozottan elősegíti a gyűrűkeletkezést. Orthocarboxy-aromás thioglycolsavakból eczetsavanhydrid és kevés víztől mentes  $\text{CH}_3\text{COONa}$ -mal, 90—100<sup>0</sup>-ra való hevítéskor  $\text{CO}_2$  fejlődés közben megy végbe a gyűrűkeletkezés. A patentreírásnak az az állítása, hogy az oldatból vízzel való felhígításkor a thioindoxyl kiválnék, kísérleteim szerint nem helyes. A thioindoxylt az oldatból úgy választottam el, hogy az eczetsavanhydridet nátriumhydroxiddal nátriumacetáttá alakítottam, midőn a thioindoxyl is feloldódik, oldatából híg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -val felszabadítható, azután vízgőzzel ledesztillálható.

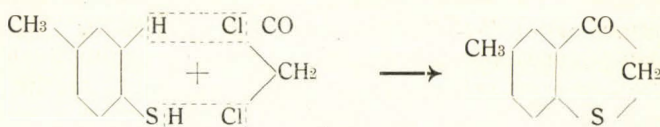
Olyan aromás thioglycolsavaknál, melyekben nincs ortho helyzetű carboxyl, savanyú vizet elvonó anyagokkal pl.  $\text{P}_2\text{O}_5$  és  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , füstölgő  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , chlorsulfonsav,  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{B}_2\text{O}_3$  stb. segítségével végezhetjük a kondenzációt. Füstölgő kénsav felmelegítéskor thioindigót, vagy thioindigósulfosavakat keletkeztet. Thioindogó néven itt a homolog thioindigókat is összefoglaljuk.

Sokszor jól alkalmazzák a gyáripárban a kondenzáláshoz a Friedel-Kraft-féle szintézist. Pl. naphtylthioglycolsavból  $\text{PCl}_5$ -dal savhcloridot, majd a  $\text{POCl}_3$  ledesztillálása után  $\text{AlCl}_3$ -dal kondenzálják.





A Friedel-Kraft-féle szintézissel kapcsolatos Auvers és Arndt<sup>1</sup> eljárása, mely szerint azokból a merkaptánokból, melyekben az SH-hez parahelyzetben levő hidrogén helyettesítve van, chloracetylchlorid-dal,  $\text{AlCl}_3$  jelenlétében thioindoxylt kapunk:



Ez az eljárás nagyon jó termelést biztosít, csak kellemetlen merkaptánnal dolgozni.

A thiosalicilsav metyléteréből lúgos és savanyú [pl.  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ -dal] kondenzáló anyagokkal jutunk thioindoxylhez.

Orthocarboxyaromás thioglycolsavak magukban, paraffinnal, anilinnel, vagy más magas forrponú anyaggal melegítve kondenzálódnak.

\* \* \*

Anthranilsavból thiosalicilsavat, ebből monochloreccetsavval végzett kondenzálással phenylthioglycolorthocarbonsavat készítettem, melyet nátriumhydroxiddal olvasztottam össze és az olvadékot savval bontottam meg, midőn a thioindoxyl pelyhekben vált ki.

Némely kísérletemhez chemiailag tiszta thioindoxylra volt szükségem, ezért a nyers thioindoxylt vízgőzzel átdestilláltam, mikor a hűtőben hófehér — csakhamar megvörösödő tűk alakjában rakódott le, honnan vízgőzzel olvasztottam ki.

#### IV. A thioindoxyl mennyiségi meghatározásáról.

Az előbbieken leírt eljárás szerint készített thioindoxyl nedveségen kívül változatlan phenylthioglycolorthocarbonsavat tartalmaz. Némely kísérletemhez ismert mennyiségű thioindoxylra volt szükségem, ezért a „nyers anyag” valószínű thioindoxyl tartalmát meg kellett határoznom.

Friedländer felemlíti, hogy „a thioindoxyl diazovegyületekkel azofestékekké egyesül, mely reakció felhasználható mennyiségi meghatározására”. E célra a paratoluidint ajánlja. Egyéb előírás híján a meghatározást úgy végeztem, mint a hogyan az azofestékek készítéséhez használt „összetevőket” határozzuk meg mennyiségileg.

1.071 g. chemiailag tiszta paratoluidint a diazotáláshoz elegendő ( $2.5/100$  g. mol.) sósavban feloldunk és jéggel lehűtve, nátriumnitrát-oldattal diazotáljuk. A diazoidatot jeges vízzel,  $100\text{ cm}^3$ -es jelzett lombikban a jelig feltöltjük és jégben hűtjük. Ez alatt a megvizsgálandó thioindoxylból lemérünk körülbelül  $0.5\text{ g.}$ -ot és nátriumhydroxidban feloldjuk, majd jég beadagolásával,  $0^\circ$ -ra lehűtjük. Bürettából a diazo-

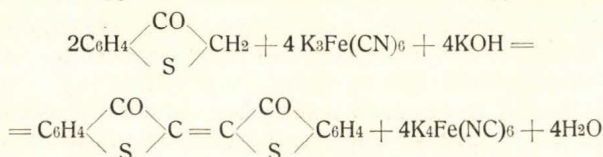
<sup>1</sup> B. 1909, p. 537.



paratoluidinchloridot addig csurgatjuk a thioindoxyl oldatába, míg az oldat kis leszűrt próbája R sóoldattal megnedvesített szűrőpapírcsíkron, piros színt (ponceau) nem idéz elő. A diazoparatoluidin kis feleslege jelzi, hogy a reakció közte és a thioindoxyl között végbe ment. Alkalmasnak találtam a thioindoxyl oldatát konyhasóoldattal elegyíteni, mert ezáltal a festék jól összetömrül, úgy hogy kapilláris pipettával ki lehet venni egy csepp folyadékot, melyet R sóval vizsgálhatunk a nélkül,

hogy meg kellene szűrni.  $1 \text{ cm}^3$  diazooldat  $\frac{1}{10,000} \text{ C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}_2 =$   
 $= 0.015 \text{ g. thioindoxylt jelez.}$

Mint hogy gyakrabban kellett thioindoxylt meghatároznom és ez az eljárás kényelmetlennek bizonyult, megkísérlettem felhasználni meghatározásra azt a reakciót, mely szerint a thioindoxylt lúgos oldatban a  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  thioindigóvá oxidálja (Kalle-féle szabadalom). Ki kellett mutatnom, hogy a ferricyankáliumból keletkező sárga vérlúgos mértéke a thioindoxylnak, vagyis az oxidálás a következő egyenlet



szerint megy végbe.

Vízgőzzel desztillált és vakuumexsiccatorban szárított thioindoxylt használtam kísérleteimhez. 0.5 g. thioindoxylt főlöszleges, híg kálium-hydroxidoldatban feloldottam és az oldatot  $100 \text{ cm}^3$ -es lombikban az oxidáláshoz elegendő, tehát körülbelül 2.2—2.3 g.  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  oldattal elegyítettem. A thioindigó azonnal kiválik vörös pelyhek alakjában; az oldatot a jelig feltöltvén, megsűrtem, a szüredékből  $50 \text{ cm}^3$ -t lepipettáztam, híg kénsavval megsavanyítottam és  $1/10$  n.  $\text{KMnO}_4$ -tal meg-titráltam. A titráshoz  $33.6 \text{ cm}^3$   $1/10$   $\text{KMnO}_4$  kellett, számítás szerint  $33.33 \text{ cm}^3$  lett volna szükséges.

$1\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$ -ra kell  $2\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ .  $2\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ -ra kell  $2000 \text{ cm}^3$   $1/1$  n.  $\text{KMnO}_4$ .

Vagyis  $15 \text{ g. thioindoxyl}$   $2000 \text{ cm}^3$   $1/10$  n.  $\text{KMnO}_4$ -tal egyenértékű.  $1 \text{ cm}^3$   $1/10$  n.  $\text{KMnO}_4$  jelez  $0.0075 \text{ g. thioindoxylt}$ . Ez a módszer jól alkalmazható nemcsak vegytiszta, hanem nyers thioindoxyl meghatározására is. Az eljárás ilyenkor is ugyanaz, mint előbbi, csak hogy a lepipettázott  $50 \text{ cm}^3$   $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  tartalmú oldat megsavanyításakor, a kondenzálódásban részt nem vett orthocarboxyphenylthioglycolsav csapadék alakjában kiválik, melyről — titrálás előtt — az oldat leszűrendő. Ezt a módszert gyorsasága és pontossága miatt, a diazóvegyülettel való titrással szemben nagyon jól használtam.

(Vége következik.)



## Rádoaktivitás és atómelmélet.

Irta: *Weszeliszky Gyula.*

A természettudományok fő célja a természet titkait kifürkészni. E célét mindjobban megközelítjük, teljesen elérni valószínűleg sohasem fogjuk; ha ezt elérhetnők, megszűnnének e tudományágak tudomány lenni, átalakulnának mesterséggé, melynek feladata egyszerűen az volna, hogy a meglévő ismereteket az ember céljaira kihasználják.

A természet titkainak kifürkészése már az ősemlernek is vágya lehetett, de tudományyá ez csak akkor fejlődhetett, a mikor a műveltség már bizonyos fokra emelkedett.

A természettudományok kezdetben spekulatív tudományok voltak, ismereteink csak filozofálásnak voltak tárgyai és csak későbbi lassú fejlődés után váltak önálló tudományágakká. Csak lassan alakult ki a botanika, a zoológia, az orvosi tudományok, a chemia, a fizika, az asztronómia, a mineralógia és a geológia.

Az egyes tudományágak önállósulása után megkezdődött egy-egy tudományág keretén belül is egyes különleges ismeretscsoportok fejlődése, melyek bármennyire távolodtak is egymástól, közöttük egy sincs, a mely a többivel több ponton is ne találkoznék. Legnehezebb a chemia és fizika feladata között vonni meg az éles határt; általánosságban csak azt mondhatjuk, hogy a chemia főként az anyaggal, a fizika pedig főképpen az arra ható erőkkel foglalkozik.

Sokszor tapasztaljuk, hogy egy-egy fölfedezésnek legnagyobb hasznát nem az a tudományág látja, melynek területén a fölfedezés történt, hanem egy másik rokon-, vagy esetleg jóval távolabb álló tudományág.

A fénysugarak tanulmányozása a fizikának feladata, de a spektroszkóp-nak a chemia és asztronómia látja nagyobb hasznát.

Az osmosis-nyomást a botanikus Pfeffer fedezte fel, de belőle a chemikus Vant' Hoff vont olyan következtetéseket, a melyek az oldatokról való eddigi elméleteket lényegesen megváltoztatták.

A rádoaktivitás jelenségét a fizikus Boquerel fedezte fel. Bequerel kísérleteihez az előzményeket Röntgen, Tomson, Lénárd és Goldschmidt-nak fölfedezései adták. Curiené a levegőnek e sugarak okozta elektromos vezetőképességét tanulmányozva, fedezte fel a rádiumot. A rádium egy addig ismeretlen új chemiai elem. Az elem chemiai sajátosságainak tanulmányozása a chemikus feladata. De a rádiumot nem chemiai sajátosságai tették nevezetessé és azonkívül nem is áll olyan mennyiségben rendelkezésünkre, hogy azt a chemikus az ő eszközeivel kellően tanulmányozhatná. Ez az oka annak, hogy a rádoaktivitás jelenségével s magával a rádiummal is eddig főként a fizikusok foglalkoztak. És mégis nagyon valószínű, hogy e felfedezések a chemiai ismereteink fejlődésére, ha nem nagyobb, de legalább is olyan hatással lesznek, mint fizikai ismereteinkre, mert az ezekből vont következtetések chemiai ismereteinket alapjukban érintik.

A rádium és rádoaktiv elemek főként abban különböznek a többi elemektől, hogy azok állandóan s minden külső hatástól mentesen mérhető mennyiségű láthatatlan sugarakat lövelnek ki, melyek a fotográfus-lemezekre hatnak, a cinkszulfidot, a báriumplatinacyanidot foszforeszkálásra indítják és a gázokat elektromosan vezetőkké teszik.



Már Becquerel észrevette, hogy a radioaktív testek sugarai nem egyenműek. Ha kevés rádiumvegyületet keskeny, alul zárt ólomcsőbe teszünk s ily módon az ólomcső nyílásának irányában párvonalas sugarakból álló sugárkévét állítunk elő, e sugárkéve erős mágneses térben háromfelé oszlik szét. Egy része a sugaraknak megtartja eredeti irányát, egy része jobbra, a másik része balra hajlik el. Azokat a sugarakat, a melyek eredeti irányukat megtartják,  $\gamma$ -sugaraknak, azokat, a melyek a mágneses térben kevésbé hajlanak el,  $\alpha$ -sugaraknak és az erősebben elhajlókat  $\beta$ -sugaraknak, vagy testecskéeknek nevezzük.

A  $\gamma$ -sugarak a Röntgen-féle sugarakhoz hasonlóak. A  $\beta$ -sugarak hasonlóak a katód-sugarakhoz s elektronokból állanak, melyek egy negatív ion-töltést továbbítanak. Abból, hogy az  $\alpha$ -sugarak vagy  $\alpha$ -testecskék a mágneses és elektromos térben sokkal kevésbé térülnek el útjukból, mint a  $\beta$ -sugarak, következik, hogy azok tömege jóval nagyobb s sebességük kisebb, mint az utóbbiaké. Rutherford és mások megállapítván a különböző radioaktív testek kilövelt  $\alpha$ -sugaraknak különböző intenzitású elektromos és mágneses terekben szenvedett elhajlását, ez adatokból a sugarak elektromos töltésének és tömegének viszonyát, továbbá sebességét számítva, arra a következtetésre jutottak, hogy egy-egy  $\alpha$ -testecskének tömege akkora, mint a kémiai atomok egyikének tömege.

Ramsay, mikor a levegő egyik addig ismeretlen alkotórészét, az argónt felfedezte, keresvén azt, hogy e testet nem tudja-e a föld szilárd kérgében is megtalálni, egyes ásványokat vizsgált, melyekben Hillebrand magukba zárt nitrogént talált. Ramsay megállapította, hogy e gáz főtömegében nem nitrogén, hanem egy másik, addig a földünkön még nem talált elemi test, a hélium. Feltűnt ekkor még az is, hogy ez ásványok mind radioaktívok. Ebből, valamint abból a körülményből, hogy a rádiumemanációból hélium keletkezik, a mit Ramsay, Soddy, Rutherford, Curiené és mások is kimutattak, sőt az aktinium-, thórium- és urán-vegyületekben is felismertek, Rutherford arra a következtetésre jutott, hogy egy-egy  $\alpha$ -testecske tömege valószínűleg egy hélium-atóm tömegével lesz egyenlő. Az elektromos töltésnek és tömegnek az előbb említett kísérletekben talált viszony-száma azonban olyan volt, hogy ha egy  $\alpha$ -testecskének elektromos töltését egy iontöltésűnek vesszük, akkor a tömeg két hidrogén-atóm, vagy egy fél hélium-atóm tömegével egyenlő. Rutherford és Geiger, továbbá Regener újabb kísérletsorozatot kezdtek, melyekkel egyrészt végtelen vékony rétegben kiterített polonium- vagy rádiumvegyület  $\alpha$ -sugarai által transzportált elektromos töltést mértek, másrészt az ugyanazon lemezekről kilövelt  $\alpha$ -testecskéket megszámlálták. Ez utóbbi megfigyelést oly módon végezték, hogy a sugarak útjába cinkszulfid-ernyőt téve, az ernyőn keletkező villanásokat nagyítóval figyelve, megszámlálták, föltételezván azt, hogy egy-egy villanást egy-egy  $\alpha$ -testecskének a cinkszulfidhoz való ütdése idézi elő. E többszörösen megismételt s nagy körültekintéssel végzett kísérletnek eredményeként azt találták, hogy egy-egy  $\alpha$ -testecske két ion-töltést továbbít s ennél-fogva tömege egy hélium-atóm tömegével egyenlő.

Rutherford tapasztalta először, hogy ha porított thóriumvegyületek fölött levegőt bocsát át, ez a levegő időlegesen radioaktív lesz. Ugyanezt tapasztalta Curie a rádium és Giesel az aktinium vegyületeinél. Az ily módon aktivált levegő mindazon testeket, melyekkel érintkezik, szintén sugárzókká teszi. Kezdetben az ilyen aktivitást indukált aktivitásnak nevezték.



Később azonban kitűnt, hogy a testek aktivitásukat egészen új, hozzájuk keveredett anyagi testeknek köszönik, hogy a levegőbe bár végtelen csekély mennyiségű radioaktív gáznemű test jutott, mely cseppfolyósítható, határozott forráspontja van, a szilárd testek felületére pedig szintén végtelen csekély mennyiségű szilárd testek csapódnak le, melyek onnan ledörzsölhetők, savakkal leoldhatók, oldatukból elektrolízissel leválaszthatók és szublimálhatók.

E tapasztalatok, valamint az, hogy a radioaktivitás jelenség és semmiféle külső hatással elősegíteni vagy csökkenteni nem lehet, indították Rutherford-ot és Soddy-t annak az elméletnek a felállítására, hogy a radioaktív testek állandóan bomlanak és az átalakulás a testekben felhalmozott energia felszabadulásával jár.

Ez az elmélet akkor, ama körülmények között nagyon merésznek látszott; sokan azt kételkedve fogadták, de a későbbi tanulmányok mindinkább megerősítették, úgy hogy ma már ez az összes radioaktivitás jelenségét magyarázó egyéb elméleteket háttérbe szorította. Ma ez az egyedüli elmélet, melyet e jelenségek magyarázására általánosan elfogadtak, az abból vont következtetéseket a tapasztalatok számtalan esetben igazolták s még nincsen egyetlen egy olyan tapasztalat, mely e föltevésnek határozottan ellentmondana.

Annak oka, hogy ezt az elméletet kételkedéssel fogadták, leginkább az volt, hogy a radioaktivitás nem az urán, thórium és rádium vegyületeinek, hanem, mint az már az első kísérletekből is kitűnt, magának az uránnak, a thóriumnak és rádiumnak tulajdonságai. Az uránt és thóriumot már régebben is elemi testnek ismertük s a rádiumnak is az összes eddig megismert tulajdonságai olyanok, hogy azt elemi testnek kell tartanunk.

Ámbár már azelőtt is elhangzottak olyan vélemények, a melyek szerint az atomok még nem volnának az anyagi testek oszthatóságának végső határai, mégis ez az elmélet vetette fel először tapasztalati tényekre támaszkodva ezt a kérdést. Rutherford és Soddy elméletének hívei kezdetben nem mondták ki ugyan egész határozottsággal az atómbomlást, mit azzal is jeleztek, hogy a radioaktív elemek atómjait a többi állandónak tartott atomoktól megkülönböztetve, metabolonoknak nevezték, tehát valamiféle, az atomok és a molekulák között levő testeknek tartották; de később, mikor a rádiummal végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a rádiumban az elemi testek minden tulajdonsága megvan, hogy sugárzó tehetségét nem tekintve, teljesen olyan, mint a földfémek, és a mint az elmélet követelményeinek megfelelően, mind több és több különböző tulajdonságú, erősebb vagy gyengébb újabb radioaktív testeket sikerült elkülöníteni, egyre általánosabbá vált az a vélemény, hogy a radioaktív elemek atómjai a többi elemek atómjaival teljesen azonosak s hogy eszerint az atomok még kisebb részekre bomolhatnak.

Ezzel azonban fölmerül a következő kérdés: mi az oka annak, hogy a földi elemeknek nagy többségén nem, csak néhányon lehet a radioaktivitás jelenségét megállapítani. Erre feleletet adnak a radioaktív testekkel eddig szerzett tapasztalataink. Ugyanis a radioaktív testek között több olyat ismerünk, a melyeknek sugárzását eszközeinkkel alig tudjuk észlelni és a melyeknek létezését csak arról lehetett felismerni, hogy belőlük erősebben sugárzó testek keletkeznek. Azonkívül annak, hogy a kimutathatóan radioaktív testek hatása különböző, egyik oka az, hogy némely radioaktív test gyorsan, a másik nagyon lassan bomlik el s így, ha a lassan bomló test teljes elbomlása közben nagyobb energiámennyiség szabadul is fel, mint a gyorsabban bomló testből, az idő egysége alatt felszabaduló energiámennyiség ennél nagyobb,



mint annál, tehát ennek sugárzó hatása sokkal jobban érvényesül, mint azé. Nagyon könnyen föltehető tehát, hogy a földünkön levő, nem radioaktívnak ismert elemek atómjai szintén lassan bomlanak, csak hogy egyrészt a kilövelt sugarak esetleg oly kis sebességűek, másrészt bomlásuk oly végtelen lassú, hogy az idő egysége alatt nyilvánuló csekély sugárzást eszközeinkkel már nem vehetjük észre.

Arra, hogy az atómbomlásnak mik a végső termékei, vagyis, hogy az atómsok miként volnának megalkotva, a fenti elmélet közvetlenül nem felel, de már többen megkísérelték e kérdésre megfelelni.

Már régebben, még Faraday kísérletei alapján fölmerült az a gondolat, hogy az atómsok több pozitív és negatív töltésű kisebb részekből állanak. Lamor<sup>1</sup> és Leorenz fejezték ki először ezt a gondolatot. A tulajdonképpeni alapot e föltevésre azonban csak J. J. Tomsen-nek kísérletei adták meg, a ki kimutatta, hogy a katódsugarak gyorsan mozgó apró testecskékből, az elektrónokból állanak, melyeknek látszólagos tömege akkora, mint a hidrogén atómtömegének körülbelül ezredrésze. E föltevést Zeeman spektroszkóppal végzett kísérletei is megerősíteni látszanak.

Elméletté Lord Kelvin és J. J. Tomsen<sup>2</sup> fejlesztették ez. E szerint egy-egy atóm egész sereg negatív töltésű (pl. a hidrogén-atóm körülbelül 2000) végtelen kicsiny testecskékből, elektrónból áll, melyek egy pozitív töltésű gömbön belül, körben mozognak. Az elektrónok mozgása számításaik szerint energiavesztéssel jár, ennél fogva sebességük folytonosan csökken s a mint ez egy bizonyos kritikus érték alá süllyed, megszűnik az atóm állandósága, a mi vagy az elektrónok egy részének kilökésekor, vagy csak azok újabb elrendeződésekor áll ismét helyre. Ez volna oka a radioaktivitás jelenségének, vagyis az atómbomlásnak. Az ilyen atómmodelleket úgyis lehet elrendezni, hogy azokból egy vagy több elektrón eltávozzhat, vagy hozzá elektrón tapadhat, a nélkül, hogy az atóm állékonysága megváltoznék. Ha az atómból, mely magában elektromosan közömbös, elektrón távozik el, annak megmaradt része kifelé pozitív töltésű lesz, ha pedig elektrón tapad hozzá, negatív töltést kap és a hány elektrón távozik el belőle, vagy a hány tapad hozzá, annyi vegyértékűvé válik. Ez az elmélet kétségen kívül igen szellemes, de azért nem tekintve egy-két kísérleti adatot, főként számításra alapszik s fő hibája, hogy a negatív töltésű részecskéket összekötő pozitív elektromosságról semmiféle felvilágosítást sem ad.

Rutherford abból, hogy a rádiumból egy  $\alpha$ -testecske kilövelésével keletkezik a rádium-emanáció és hogy az  $\alpha$ -testecskét hélium-atóm alkotja, melynek atómsúlya kerek számban 4, a rádium-emanáció atómsúlyát  $226 - 4 = 222$ -nek számítja. Ugyanilyen módon számítja ki a rádium többi bomlási termékeinek atómsúlyát is.

Theod. Wulf<sup>3</sup> erre a gondolatra alapítva, az összes elemeket az urániumból és thóriumból akarja leszármaztatni, oly módon számítván azok atómsúlyát, hogy az uránium és thórium atómsúlyát fokozatosan négygyel kisebbíti. Ekként az elemeket két csoportba osztja, melyek egyikének atómsúlyai  $4n-1$ , a másikának  $4n$  képlettel számítható ki. Az előbbieket az uránból, az utóbbiak a thóriumból keletkező elemek volnának. Azt, hogy a

<sup>1</sup> Lamor: Aether and Matter, p. 223.

<sup>2</sup> Phil. Magazin, 1903, 1904, 1905.

<sup>3</sup> Theod. Wulf: Über die Radioaktivität als allgemeine Eigenschaft der Körper. Physik. Zeitschr. XII. 497.



talált és számított atómsúlyok milyen határok között egyeznek meg, a következő táblázattöredékből derül ki.

Az atóm jegye	Talált atómsúly	Számított atómsúly	
		$4n-1$ képletből	$4n$
—	—	3	4
He	3.99		
Li	6.94	7	
Be	9.1		8
B	11.0	11	
C	12.0		12
N	14.1	15	
O	16.0		16
Fe	19.0	19	
Ne	20.2		20
Na	23.0	23	
Mg	24.32		24
Al	27.1	27	

Az atóm jegye	Talált atómsúly	Számított atómsúly	
		$4n-1$ képletből	$4n$
Pb	207.1	207	
Bi	208.0		208
—	—	211	
—	—		212
—	—	215	
—	—		216
—	—	219	
—	—		220
RaE	223	223	
—	—		224
Ra	226.4	227	
—	—		228
—	—	231	
Th	232.4		232
—	—	235	
—	—		236
U	238.5	239	

Némiképpen hasonlít e felfogáshoz A. van der Broek<sup>1</sup> elemcsoportosítása, a ki Mendelejeff rendszeréből indul ki s ezt oly módon változtatja meg, hogy az e rendszer függőleges oszlopaiban az elemek jegyeit nem közvetlenül egymás alá jegyzi, hanem hármasával lépcsőzetesen helyezi el. Ily módon minden oszlopon belül három kis oszlop keletkezik s azt hiszi, hogy így az egymással rokon elemek jobban csoportosulnak, mint az eredeti táblázatban.

<sup>1</sup> A. van der Broek: „Das Mendelejeffsche kubische periodische System der Elemente und die Einordnung der Radioelemente in dieses System. Physik. Zeitschr. 1911., 490. lap.



E szerint pl. a Mendeleejff-rendszer első és második oszlopa a következőképpen alakulna. Szerinte e táblázatban a radioelemek is megtalálják a helyüket, azonkívül az atom, melynek növekedése szerint csoportosított atomok súlyai körülbelül kettővel, vagyis minden második elem atomsúlya körülbelül

I.			II.		
1	2	3	1	2	3
Li	Na	K	Be	Mg	Ca
CO	—	Rb	Ni	—	Sz
Pd	—	Cs	—	—	Ba
AkC	Ag <sub>2</sub>	Akx	Gd	Dy <sub>3</sub>	Yb
Pt	Bi	Thx	An	RaF	Ra

néggyel, tehát egy hélium-atom tömegével növekszik. E szabályszerűségtől azonban eltérések vannak, a mennyiben a talált atomsúlyok a számítottaktól több esetben meglehetősen eltérnek, de ha az összes elemek talált és számított atomsúlyait külön-külön összeadja, a számértékek 0.3% eltéréssel meg-egyeznek egymással.

Annak kimutatására, hogy az általa feltételezett és talált atomsúlyok miként egyeznek, közlöm a szerzőtől összeállított táblázat alábbi részletét:

Atom jegye	Talált	Föltételezett
	a t ó m s ú l y	
He	4.0	4
Li	6.94	6
Be	9.1	8
B	11.0	10
C	12.0	12
N	14.1	14
O	16.0	16
F	19.0	18
Ne	20.2	20
Na	23.0	22
Mg	24.32	24
Al	27.1	26
Si	28.3	28

Ez a föltevés némi tekintetben a régi Prout-féle elmélet felújítása, a mit egyébként a szerző is hangoztat.

(Vége következik.)



## Erjedéssel kapcsolatos termékek és jelenségek.

Rovatvezető: *Osztrovszky Antal.*

**Pentózik viselkedése erjedő folyadékokban.** Cross W. C. és Tollens B. Régebbi kutatások szerint a pentózik alkoholos erjedésre képtelenek. Újabban több szerző arról számol be, hogy erjedő folyadékokban a pentóz mennyisége — a furfural sósavas lepárlási módszert alkalmazva a meghatározásra — csökken. Bokorny szerint a pentózik elég jó táplálékai az élesztőnek, azonban asszimilálásuk csak akkor áll be, ha az élesztő könnyebben megemészthető táplálékot nem talál a folyadékban. Jó táplálkozásnál semmi pentózt, vagy pentozánt fel nem használ.

A szerzők ezirányú kísérleteiket arabinózzal, xilózzal, rhamnózzal, továbbá sörseprővonaladékkal végezték. Élesztőül „Hefe K” és „Oppenheimer Weinhefe”-t használtak.

A cukorfajtákat magokban és szőlőcukorral keverve erjesztették, élesztővíz, vagy mesterséges táplálóoldat jelenlétében. A cukortartalmat Fehling-féle oldattal határozták meg.

A pentózikoldat, mely hexózcsoportba tartozó cukorfeleségtől mentes volt, nem erjedett, a pentózik hosszabb időn át változatlanok maradtak. Ha szőlőcukor is volt jelen, de élesztővíztápanyagot elegyítettek hozzá, szintén nem változott a pentóz mennyisége. Mesterséges tápláló oldatnál ellenben, hexózcukor jelenlétében, mindig csökkent a pentóztartalom.

E jelenség azt mutatja, hogy a szaporodó élesztő valóban új sejtszövetek felépítésére fordítja a pentózokat. A sok, alkalmas és könnyen emészthető táplálékot tartalmazó élesztővíz mellett erre szükség nincs, ellenben a kevés szerves anyagot tartalmazó mesterséges tápláló oldatok használatánál a pentózik felemésztése szükségképpen bekövetkezik.

Sörseprővonaladéknál is azt észlelték a szerzők, hogy az erjedés alatt, alkohol és tejsav keletkezése mellett, a pentózik 9—15 százaléka eltűnik.

(*Journal für Landwirtschaft*, 1911, 59, 419.)

**A fény hatása a must erjedésére.** Lubimenko W. és Froloff Bagreieff. A szőlőszemekre tapadó borélesztők a napfénynek vannak kitéve, ezért feltehető lenne, hogy az erős megvilágítás nem árt nekik. A must erjedése szabály szerint sötétben megy végbe. Régebben ismert jelenség, hogy a fény a növények lélekzését lassítja. A szerzők a must erjedésének ily irányú vizsgálatánál „Hefe Steinberg 1892”-t használtak. Ennek tiszta tenyészetét fénynek téve ki, a sejtek szaporodása meglassubbodott. Ezt előttük Lohmann is már 1896-ban észlelte. Intenzív megvilágításnál a széndioxidfejlődés is sokkal kisebb volt, mint a párhuzamosan végrehajtott, sötétben végzett erjedésnél. A megvilágított tenyészetek erjedési energiája mindig kisebb volt, mint a sötétben tartott tenyészeteké. A megvilágított kultúrák kevesebb alkoholt és glicerint, de több savat termeltek. Az éterkeletkezés, továbbá a seprő mennyisége (szárított élesztőként) a kísérlet végén mindkét esetben azonos volt. A szerző szerint a fényre érzékeny élesztő egy nemzedék alatt a fényhez hozzászoktatható, de erjesztő energiája akkor is gyengébb lesz a sötétben fejlődőtnél. E különbség annál nagyobb, mennél magasabb hőfokon megy végbe az erjedés.

(*Comptes rendus de l'Academie des sciences*, 1912, 154, 226.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk válaszmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapítottatott meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *bolti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszy**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünetnyek naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényeségi chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyfoky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben, 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható. 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ősfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes keppel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arcza és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagygagy földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányjai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnassági mérések 1892/4 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

**Magyar birodalom állatvilágának** katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.



- Nuricsán,** Útmutató a chemiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.
- A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Océanografia. 1 arczképpel és 344 rajzzal 14—10 kor.
- Róna,** A légnemzés a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázlatja 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek chemiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi chemiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színekép táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritek megfigyelésére. 0.20 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.

- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági chemia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.
- Steiner,** A színes fotografozás. 7 színes táblával és 59 képpel. 6—4.50 kor.
- Szádeczky,** A zempléni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wodetzky,** Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.** A Magyar Chemiai Folyóirat tizenhatszodik évfolyamának 10. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis“, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis“, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényszéki chemia“, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a chemiai kísérletezésben“, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági chemia“, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata“, a tizenkettedik

és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági chemiai technológia“, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása“, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi chemiai analízis módszerei“. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti chemia“ című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Chemia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Ilósvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új chemiai laboratoriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Chemiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
**THAN KÁROLY**

KIADJA  
A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

**ILOSVAY LAJOS**

1912. NOVEMBER

XVIII. ÉVFOLYAM. 11. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
**GSELL JÁNOSTOL**

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCZA 16. SZ.)

1912



## TARTALOM.

---

A thioindoxylről. Irta: <i>Dr. Szász Dezső</i> .....	Oldal 161
Rádioaktivitás és atómmélet. Irta: <i>Weszeliszky Gyula</i> .....	171

### CHEMIA HALADÁSA.

#### ERJEDÉSEL KAPCSOLATOS TERMÉKEK ÉS JELENSÉGEK.

Rovatvezető: *Osztrovszky Antal*.

Az Amylomices Rouxiról. — Zimáz friss plazmolizált élesztőből .....	175
Enzimek hatása a növények lélekzésére .....	176

### KÖNYVISMERTETÉS.

Festschrift W. Nernst zu seinem 25jährigen Doktorjubiläum, gewidmet von seinen Schülern .....	176
--	-----

### MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> .....	257—286
---	---------

---

### Fölszólítás!

Kérjük t. munkatársainkat, hogy dolgozataikban kerüljék a terjesztésgősséget; továbbá, hogy ha különlenyomatokat kívánnak, írják föl a kéziratra, hogy hány példányra tartanak számot. Azt is jegyezzék föl, hogy borítókkal vagy a nélkül óhajtják-e a lenyomatokat.

---



Megjelenik min-  
den hónap 15-kén  
legalább is 1 nagy  
nyolczadrét ivnyi  
tartalommal és  
1 ivnyi mellék-  
lettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

## HAVI SZAKLAP

### A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a  
társulat tagjai és  
a Term. Közlöny  
előfizetői 6 K.-ért  
kapják; nem ta-  
gok részére elő-  
fizetési ára 10 K

XVIII. KÖTET.

1912. NOVEMBER.

11. FÜZET.

### A thioindoxylról.

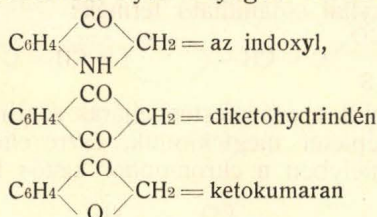
Irta: *Dr. Szász Dezső.*

(Vége.)

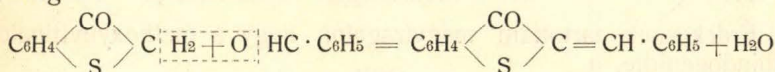
#### V. A thioindoxyl és aromás aldehidek között végbe- menő reakciókról.

Gyakorlati szempontból a thioindoxyl legfontosabb reakciója az, hogy aldehidekkel és ketonokkal a vízelemeinek elválása közben „thioindogenid”-ekké egyesül. Részletesen foglalkoztam azzal, hogy helyettesített aromás aldehideket thioindoxyllal egyesítsek, mert az irodalomban csak a nitró- és oxybenzaldehydekek thioindogenidjei vannak felemlítve.

Azok a gyűrűs vegyületek, melyekben a  $\text{COCH}_2$  vagy a vele tautomer  $\text{C(OH)CH}$  atómcsoport előfordul, aldehidekkel színes vegyületek keletkezése közben egyesülnek. Ilyen anyagok többek közt



A thioindoxyl és benzaldehd között a következő vegyfolyamat megy végbe:



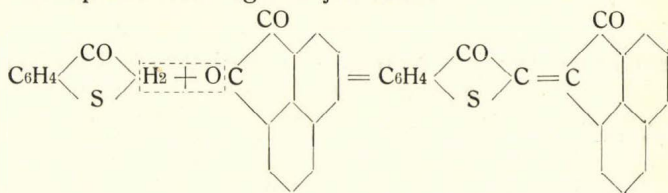
Mikor ezzel az anyaggal foglalkoztam, feltűnt az analogia közte és az azóbenzol között. A benzálthioindogenid éppen úgy, mint az azóbenzol, nem festék, csupán színes „chromogén” anyag. A színes anyagoknak a Witt-féle elmélet szerint a „chromophor” atómcsoport okozza színét. A thioindogenidek chromophorjául a  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array} \text{C} = \text{CH}$  — atómcsoportot tekinthetjük.

Ha az azóbenzolba bizonyos atómcsoportokat, pl. sulfosav, amino, alkylamino stb. ú. n. „auxochrom” gyököket helyettesítünk, azofestékekhez jutunk. Minthogy indogenideket  $\text{CO}-\text{CH}_2$  gyököt tartalmazó vegyületekből úgy kaphatunk, hogy aldehidekkel kondenzáljuk, az aldehidben helyettesített gyök jellege szerint különböző jellegű indogenid



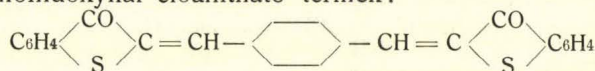
festékekhez jutunk. E szerint a thioindogenidek sorában 1. chromogén, 2. bázisos, 3. savanyú, 4. pácifestő indogenideket különböztetnek meg és ezeket állítottam elő.

A chromogén indogenideknek, pl. a benzálthioindogenidnek csak az a jelentősége, hogy „auxochrom“ gyököt tartalmazó származékai festékek. Vannak azonban olyan chromogén indogenidek, amelyek redukálva, vízben oldhatókká lesznek és a textilanyagok ezeket az oldható leukovegyületeket adszorbeálják, levegőn aztán visszaoxidálódnak és a szöveten ilyképpen rögzített chromogén indogenid a szövetet megfesti. Ezek a csávafestékek. Különösen az orthodiketonok indogenidjei ilyen csávafestékek. Ha pl. thioindoxylt jégezetes oldatban acenaphtenchinonnal, kevés víztől mentes nátriumacetát jelenlétében, melegítünk, akkor a „Cibascharlach“ nevű festék, az acenaphtenthioindogenid jön létre:



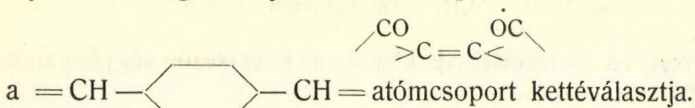
Ha nem helyettesített thioindoxylokat, hanem helyettesített isatinokat alkalmazunk a kondenzáláshoz, az indigoid csávafestékek egész sorozatához jutunk.

A Kalle-féle festékgyár azt az érdekes felfedezést tette, hogy némely dialdehyd thioindogenidje szintén csávafesték. Pl. a terephthaldehydből thioindoxyllal előállítható termék:

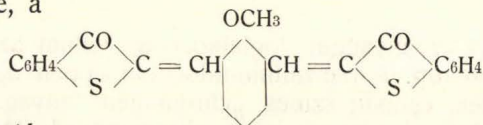


a pamutot és gyapjút a csávafestési eljárás szerint sárgára festi.

Ha e felírt képletet megtekintjük, észrevehetjük, hogy ez a festék olyan thioindigó, melyben a chromophor kettős kötését

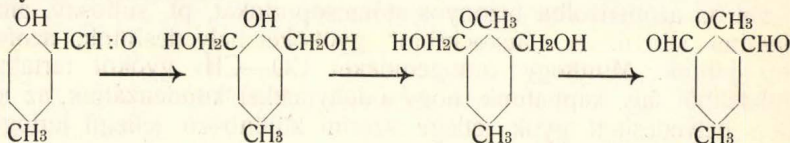


Érdekesnek tartottam megvizsgálni, hogy a methoxyvitinaldehyd dithioindogenidje, a



szintén redukálható-e.

E végből Ullmann F. és Brittner K. előírása (B. 1909. p. 2539.) szerint parakresolból a következő képletsorozat nyomán methoxyvitinaldehydet készítettem:





A methoxyvitinaldehydet jégezetes oldatban thioindoxyllal melegítettem. Sárga kristályokban csapadék válik ki, melyet bár még égetésre tiszta állapotban nem állítottam elő, csáváznom sikerült. A sárgásbarna csávába mártott pamut, a levegőn sárgára festődik. A thioindogenid tömény kénsavban cseresznyepiros színnel oldódik, vízbe öntéskor sárga pelyhekben válik ki; füstölgő kénsav sárga, vízben oldható sulfósavvá alakítja, mely selymet kissé zöldes árnyalatú sárgára fest.

*Bazisos thioindogenidek.* Paranitrotoluolból  $\text{Na}_2\text{S}$ -dal előállított paraamidobenzaldehidet sikerült kondenzálnom thioindoxyllal.

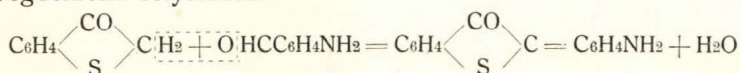
Körülbelül  $1/10$  grammolekulasúly paraamidobenzaldehidet ismert thioindoxyltartalmú thioindoxylolvadékkal ( $1/10$  g. mol.) gömbölyű fenékű és visszafolyós hűtővel ellátott lombikban annyi jégezettel hevítettem, a mennyi a tömeget melegítéskor feloldotta. Heves széndioxid fejlődés közben megy végbe a kondenzáció. Tízpercznyi forralás után az oldatot hűtöttem, a keletkezett nátriumacetátot és fölösleges eczetsavat vízzel, a változatlan aldehidet bisulfittal, majd újból vízzel, kimostam.

Az így megtisztított, alakatlan anyagot alkoholból, csontszénen is használva, átkristályosítottam, midőn barna-vörös kristályokban, elemzésre tiszta állapotban vált ki.

0.4122 g. anyagból 0.3792 g.  $\text{BaSO}_4$ -t kaptam;  $\text{S} = 12.63\%$ .

0.982 g. anyagból keletkezett  $\text{H}_3\text{N}$  megtrálásához kellett  $38.48 \text{ cm}^3$   $1/10$  n. sav; a nitrogén  $5.48\%$ .

A  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  képletből számított kén  $12.64\%$ , a nitrogén  $5.53\%$ -kal. A paraamidobenzaldehid és thioindoxyl közt végbemenő folyamatot



egyenlet fejezi ki.

Alkoholban narancsvörös, tömény kénsavban meggyipiros színnel oldódik. Sósavval sárga chlorhydrátot létesít, melynek vizes oldata a gyapjút pompás narancsvörösre, a selymet narancssárgára, a tanninnal és hánytató borkővel páczolt pamutot narancsvörösre festi. A festett próbák hosszabb (3 hó) ideig való megvilágítás után sem halványodtnak el.

\* \* \*

Ha a paraamidobenzaldehid helyett dimethylszármazékát alkoholos oldatban, thioindoxyllal, néhány csepp sósav jelenlétében hevítettem, az oldat csakhamar narancsvörösre festődött. Negyed órai hevítés elegendő a kondenzáláshoz. Az oldat lehüléskor cinnoberpiros tücsoportok alakjában leválik a termék, melyet jégezetből átkristályosítással tisztítottam.

1.0233 g. anyagból keletkezett  $\text{H}_3\text{N}$  megtrálásához kellett  $36.29 \text{ cm}^3$   $1/10$  sav; a nitrogén  $4.96\%$ .

0.4102 g. anyagból 0.3426 g.:  $\text{BaSO}_4$  t. kaptam, a kén  $11.47\%$ .

A  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  képletből számítva a kén  $11.38\%$ , a nitrogén  $4.98\%$ .



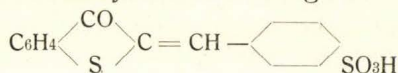
A *dimethylparaamidobenzalthioindogenid* jégezetből kristályosítva, aranysárga lapokban válik ki.

Alkoholban narancssárga, tömény kénsavban ibolyapiros színnel oldódik. A szilárd vegyületből sósavval való leöntéskor sárga chlorhydrat keletkezik, ez a chlorhydrat víztől hidrolizálódik, miközben cinnoberpiros pelyhek alakjában válik ki. A sósavsónak víz okozta megomlása azt jelenti, hogy gyenge bázis, másrészt megnehezíti, hogy próbafestéseket végezzünk vele. Sósavas szuszpenziója gyapjút narancsvörösre, a selymet rózsaszínre, a tanninnal és hánytató borkővel páczolt pamutot bágyadt vörösre festi.

Dimethylamidobenzaldehdyből füstölő kénsavval előállított sulfosav calciumsóját egyesítettem thioindoxyllal.

Ez a kondenzációs termék gyapjút és selymet savanyú oldatban nagyon élénk rózsaszínűre fest; ez a szín nagyon hasonlít a dimethylamidobenzalthioindogenidből közvetetlen sulfonálással kapott festékekkel festett selyem színéhez.

*Savanyú thioindogenidek.* Benzaldehdyből füstölő kénsavval előállított metasulfobenzaldehyd calciumsóját, a calciumsó megbontásához elegendő sósav jelenlétében, alkoholos oldatban thioindoxyllal melegítettem. A keletkezett *metasulfobenzalthioindogenid*



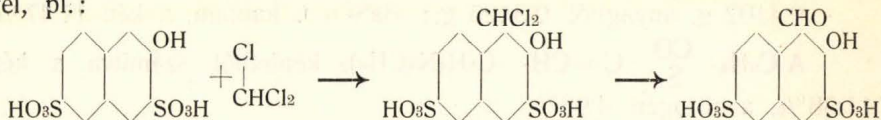
vizes oldata a selymet ragyogó sárgára festi. E festéket kristályosan megkapnom nem sikerült.

\* \* \*

A következőkben beszámolok azon thioindogenidekről, melyeket oxynaphtaldehyd sulfosavakból thioindoxyllal állítottam elő.

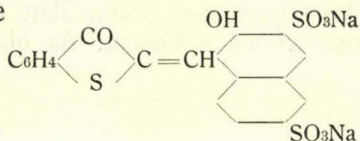
A Geigy-féle festékgár 97,934. számú szabadalmi leírásában a Reimer-féle aldehidszintézist kiterjeszti az azófestékek készítésére használt azóösszetevőkre: a naphtolsulfosavakra.

Én a 2-oxy-6-naphtalinsulfosavból (Schäffer-féle sav), a 2-oxy 3, 6-naphtalindisulfosavból (R-sav) és a 2-oxy-6, 8-naphtalindisulfosavból előállított aldehidekből készítettem thioindogenidet. Az aldehyd-gyök ezen vegyületekben a hydroxylhoz orthohelyzetű  $\alpha$  szénhez kapcsolódik. Az aldehidsavakat a következő általános eljárás szerint állítottam elő: Az oxynaphtalinsulfosavaknak vizes oldatából a bennük levő  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -ot  $\text{BaCl}_2$  oldattal leválasztottam. Ezt az oldatot keverővel és visszafolyó hűtővel ellátott lombikban, az egyenletből számítottnál több nátriumhydroxyddal egyszerre elegyítettem, a  $\text{CHCl}_3$ -ot pedig 1—2 óra lefolyása alatt csurgattam a vízfördőn melegített lombikba. A hatás befejeztével az oldatot forrásig hevítettem és a kongópapiros megkéküléséig sósavval elegyítettem, majd  $\text{BaCl}_2$ -dal és kevés  $\text{HN}_4(\text{OH})$ -dal az aldehidsav bárium-sóját leválasztottam. A bárium-sót nátriumsulfáttal melegítve, megbontottam. Az aldehidsav keletkezését a következő egyenlet tünteti fel, pl.:

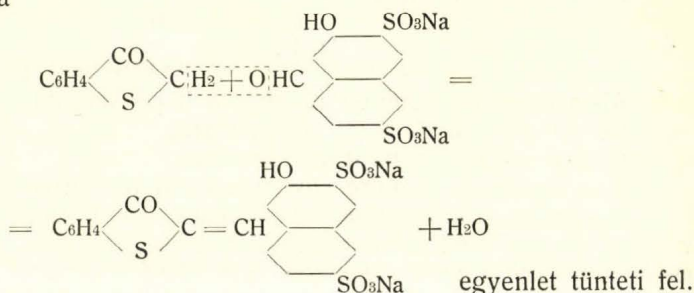




$\frac{1}{10}$  gramm molekulasúly aldehydsulfosavat  $\frac{1}{10}$  mol. thioindoxyllal nátriumhydroxidtól erősen lúgos oldatban, thioindoxyllal, szabad lánggal, kb.  $\frac{1}{2}$  óráig melegítettem. A kondenzálás, az oldat melegítésekor, pillanatszerűleg megindul, sötét ibolyapirosra festődik és kb. 20 perc alatt kőrisbogárfényű kristályok válnak ki, részben már melegen, nagyobb mennyiségben az oldat lehütésekor. A terméket tisztítás céljából forró vízből többször átkristályosítottam és a kén-, meg alkalimennyiségét meghatároztam. A meghatározásból kiderült, hogy az előállított termékek oxynapht-aldehydsulfosavak thioindogenidjei. Pl. az R-savból készített aldehyd thioindogenidjének képlete

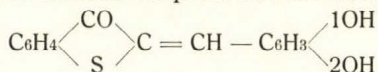


és keletkezését a



Az R-, G-, Schäffer-, chromotrop-savakból előállított aldehydekek thioindogenidjei, valamennyien mint kőrisbogárfényű kristályos pikkelyek válnak ki; hideg vízben nehezen, melegben jól oldódnak ibolyavörös színnel; forró oldatuk lehütésekor újra kiválnak. Közömbös oldatuk a selymet pompás ibolyaszínűre festi; a festett selyem vörösen fluoreszkál. A milyen ragyogó ez a szín, éppoly kevésbé állja a savat. Ennek a színváltozásnak az az oka, hogy sav hatására a nátriumsóval megfestett szöveten szabad sulfosav válik ki, mely a szöveten téglavörös folt alakjában jelenik meg. Ha gyapjút, vagy selymet téglavörösre akarnék festeni, akkor közömbös oldatban ibolyára festeném és savanyú fürdőben a vörös színt kifejleszteném. Úgy látszik, a bronzfény, általában fémes fény, a  $\beta$ -naphtol vízben nem, vagy csak nehezen oldható származékaira jellemző. A tapétafestészetben használatos szerves, fémfényű festékek jórészt a  $\beta$ -naphtol származékai. Így például tetrazotált benzidinből  $\beta$ -naphtoldisulfosav R-vel, paranitranilinorthosulfosav diazovegyületéből  $\beta$ -naphtollal, paranitranilin diazovegyületéből  $\beta$ -oxynaphtoészavval stb. létesített azófestékek fémes fényűek. Gummioldattal sűrített oxynaphtalinthioindogenidsulfosavas nátrium szuszpenzióját papirosra felmázoltam, megszáradás után szép kőrisbogárfényt mutatott.

**Páczfestő thioindogenidek.** Nagy tartósságuknál fogva a páczfestő thioindogenidek mutatkoztak legérdekesebbnek. Az első páczfestő thioindogenidet Friedländer állította elő protocatechualdehydből thioindoxyllal:



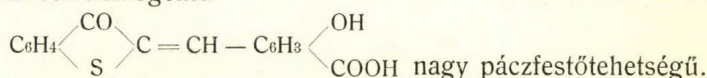


Ez a dioxybenzáltioindogenid nagyon erős páczfesték. Ismeretes, hogy a szaliczilsav azószármazékai fontos páczfestékek. Ugy véltem, érdemes megvizsgálni, hogy az ortho helyzetű OH, COOH az indogenidek sorában is megtartja-e „tinkogén” jellegét. E végből a Reimer-féle szintézissel szaliczilsavból aldehydoszaliczilsavat készítettem és  $\frac{1}{10}$  g. mol. súlyú paraaldehydoszaliczilsavat  $\frac{1}{10}$  g. mol. súlyú thioindoxyllal alkoholos oldatban, néhány csepp tömény sósav jelenlétében, rövid ideig melegítettem. A kapcsolódás gyorsan megy végbe, az oldat kihülése után látszólag alaktalan csapadék válik ki, melyet alkoholból, csontszén jelenlétében, átkristályosítottam. A kristályok mikroszkóp alatt kis tűknek látszanak; alkoholban narancssárga színnel oldódnak. Az oldatot bázisok meggyírosra festik.

0.4022 g. anyagból 0.3131 g. BaSO<sub>4</sub>-t kaptam.

Talált kén: 10.69%. Számított kén: 10.72%.

Ez a salicilothioindogenid



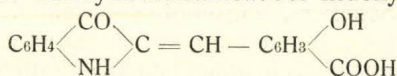
Al-mal páczolt pamutot narancsba hajló sárgára,

Cr-mal páczolt pamutot khakibarnára,

Cr-mal páczolt gyapjút vörösbarnára,

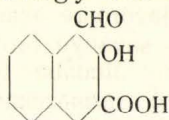
Fe-sal páczolt pamutot chrisoidinszerű bőrbarnára,

Sn-nal páczolt pamutot ockersárgára fest. Gyapjút és selymet közvetlenül sárgára fest. A páczfestések nagyon állandók. Három hónapig tartó megvilágítás után a festések nem halványodtak el. E tulajdonságát azért emelem ki, mert aldehydoszaliczilsavból indoxyllal előállított

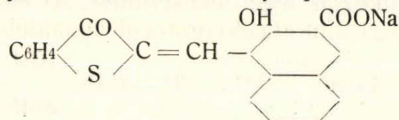


indogenid páczolt pamutszövetet hasonló színűre fest, mint a megfelelő thioindogenid, sőt sokkal több a rózsaszínes árnyalat e festésekben, ellenben a fény iránt sokkal érzékenyebb.

A szaliczilsavval analóg összetételű  $\beta$ -oxynaphtoésavból is készítettem aldehydet, melynek képlete (Geigy-féle szabadalom)



Az aldehyd előállítása az előbbieken tárgyalt Geigy-féle eljárás szerint CHCl<sub>3</sub> és nátriumhydroxiddal (Reimer-féle szintézissel) történt. A lúgos elegyből savval, az aldehydsavat a változatlan  $\beta$ -oxynaphtoésavval együtt leválasztottam, éterben oldottam és bisulfittal az aldehydsavat kioldottam.  $\frac{1}{10}$  g. mol. aldehydo- $\beta$ -oxynaphtoésavat  $\frac{1}{10}$  g. mol. thioindoxyllal lúgos oldatban melegítettem. Az oldat csakhamar ibolyás vörös színt ölt; 20–25 perczig tartó főzés után lehűtött oldatból fémfényű pikkelyek alakjában válik le a  $\beta$ -oxynaphtalthioindogenid





Hideg vízben kissé nehezen, melegben nagyon jól oldódik, kissé ibolyába hajló fuchsinpiros színnel; az oldat lehűlésekor ismét kristályokban kiválik.

Selymet ibolyára fest, mely vörösen fluoreszkál. Ásványi savak a szabad karbonsavat felszabadítják, mely a páczfestékek módjára páczolt szöveteket olyan színnel festi meg, mint a salicylthioindogenid, csak hogy fény iránt nagyon érzékenyek a festések. Egy hónapi megvilágítás elhalványította a festést.

## VI. Azoxy-, azó- és hydrazó-vegyületek hatása a thioindoxylra.

A paraamidobenzálthioindogenidet nem tudtam diazotálni, így tehát azógyököket tartalmazó thioindogenidet ez eljárással nem készíthettem. Pedig érdekesnek mutatkozott megvizsgálnom, hogy az „azó” és „thioindogén” chromoforok együttesen minő tulajdonságot kölcsönöznek valamely vegyületnek.

Másik eljárásra azt gondoltam alkalmasnak, hogy paraamidobenzaldehydet diazotálók és e diazóvegyületet valamely azóösszetevővel, pl. dimethylanilinnal egyesítem, mikor olyan azóvegyületet kaptam, melyben aldehydgyök is van. A létrejött aldehydazóvegyületet alkoholos oldatban kevés szóda jelenlétében thioindoxyllal melegítettem.  $\frac{3}{4}$ —1 órai hevítés után oly hevesen lökdösött a lombik tartalma, hogy épségének veszélyeztetése nélkül a hevítést tovább folytatnom nem lehetett. A csapadékot vízzel, alkohollal és éterrel kimostam; barnavörös ragyogó tüket kaptam, melyek tömény kénsavban kék színnel oldódnak, vízzel az oldatból higításkor vörös pelyhek alakjában válnak ki. Hevítéskor vörös gőzök fejlesztése közben szublimál; füstölőgő kénsav vízben oldható sulfosavvá alakítja, mely selymet vörösre fest, lúgos fürdőben hydrosulfit redukálja; a csávéba mártott szövet vörösre festődik a levegőn. Kéntartalma 21·56%. Ez a kénszázalék és az előbbi tulajdonságok, a thioindigó-vörösre jellemzők.

\* \* \*

A thioindigó mellett olyan, el nem különíthető anyagok keletkeztek, a melyek savaktól szint változtatnak. Érdekesnek mutatkozott megvizsgálnom, mi okozza, hogy a várt „azóindogenid” helyett thioindigó keletkezik. Az aldehyd-gyököknek a thioindoxyl oxidációját nem lehet tulajdonítani, mert az aromás aldehydek thioindoxyllal indogenidet létesítenek. Sokkal valószínűbb, hogy az azó-gyök oxidálja a thioindoxylt. A Kalle-féle festékgyárnak van egy szabadalma, mely szerint orthocarboxyphenylthioglycolsavból, nitróbenzollal hevítve, kristályos thioindigó keletkezik. E reakció magyarázata az, hogy a carboxyphenylthioglycolsavból vízelvonással először thioindoxyl keletkezik, melyet a nitróbenzol thioindigóvá oxidál. Ha a nitróbenzol az oxidálást el tudja végezni, valószínű, hogy az azóbenzol, mely a nitróbenzol redukciós terméke, szintén thioindigóvá oxidálja a thioindoxylt. Ha az azóbenzol oxidál, várható, hogy az azóbenzol auxochrom-gyököket tartalmazó származékai az azófestékek is oxidálják a thioindoxylt.



Gömbölyű fenekű, visszacsepegő hűtővel ellátott lombikban thioindoxylt és azóbenzolt kevés nátriumcarbonát jelenlétében tízszer annyi vízzel melegítettem, mint a thioindoxyl meg azóbenzol együttvéve. Ha az azóbenzol és thioindoxyl aránya 2 : 3, akkor az összes thioindoxyl átalakul kristályos thioindigóvá, úgy hogy az oldatban  $K_3Fe(CN)_6$  vörös csapadékot nem idéz elő. *Bebizonyítottam tehát, hogy az azóbenzol a thioindoxylt thioindigóvá oxidálja.*

\* \* \*

Hátramaradt még megvizsgálni, hogy az azóbenzoliból oxidáláskor mi keletkezik: hydrazóbenzol-e, avagy anilin? Azt, hogy hydrazóbenzol nem keletkezik, úgy bizonyítottam be, hogy thioindoxylt, hydrazóbenzolt kevés nátriumcarbonát jelenlétében, vízzel melegítettem, midőn a hydrazóbenzol eltűnik, és kristályos thioindigó keletkezik. Elegendő thioindoxyl jelenlétében tehát hydrazóbenzol nem keletkezik. Azt, hogy az azóbenzoliból anilin keletkezik, úgy mutattam ki, hogy az azóbenzol és thioindoxyl együttes hevítése után a reakcióelegyből vízgőzzel átdesztilláltam az anilint, isonitriles, brómvizes, chlórmeszes reakcióval azonosítottam, egy kisebb részletét sulfanilsavvá változtattam és belőle methylorangeot készítettem.

\* \* \*

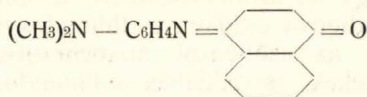
Ezután az azófestékeknek hatását a thioindoxylra, tettem vizsgálat tárgyává. Benzolazó- $\beta$ -napholt,  $\beta$ -naphtolorangeot kongóvöröst, ponceaut kevés nátriumcarbonát (0.5—1 g.) és vízzel hevítettem thioindoxyl jelenlétében és mindegyik kísérletnél azt találtam, hogy a reakció egyik terméke thioindigó. Az azófesték teljesen szétbomlik, a bomlástermékeket csak akkor sikerült megkapnom, mikor az azófesték vízben oldhatatlan volt, mint a  $C_6H_5N=N-C_{10}H_6-\beta-OH$  esetében, mikor anilint sikerült kimutatnom.

Miután az azó- és hydrazóvegyületekről kimutattam, hogy thioindoxylt thioindigóvá oxidálják, nitrosó- és azoxybenzollal végeztem kísérletet, melynek eredménye itt is thioindigó és anilin volt. Így tehát a nitró-, nitrosó-, azoxy-, azó- és hydrazovegyületek a thioindoxyllal szemben oxidáló anyagként viselkednek.

## VII. Thioindoxyl- és chinonszármazékok között végbenemő reakciókról.

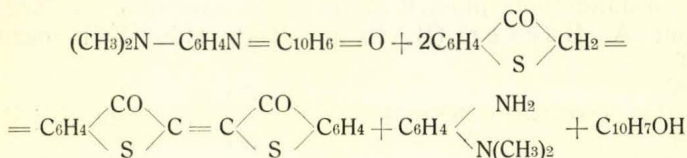
A thioindoxyl nem csupán aromás nitrogéntartalmú vegyületekkel szemben fejt ki redukáló hatást. Tetrachlorchinonról kimutattam, hogy szintén thioindigóvá oxidálja a thioindoxylt.

Ha az  $\alpha$ -naphtochinon egyik oxigénjét a kétvegyértékű  $(CH_3)_2N-C_6H_4N-$  —  $C_6H_4N$  = gyökkel képzeljük helyettesítve, akkor az  $\alpha$ -naphtolkék nevű festékhez jutunk. Ennek képlete:





Nátriumcarbonát jelenlétében  $\alpha$ -naphtolkéket thioindoxylal melegítettem; bármilyen súlyarány szerint vegyük is a két anyagot, a reakció terméke mindig thioindigó. Az oldatot éterrel oldottam, úgyszintén a csapadékot is kimostam éterrel, az éteres oldatot vizes nátriumhydroxiddal elegyítettem és az éter elpárologtatása után kapott maradékból,  $\text{H}_2\text{S}$  oldat jelenlétében,  $\text{FeCl}_3$ -dal methylenkék reakciót kaptam, mely világosan bizonyítja, hogy a reakció másik terméke paraamidodimethylanilin.

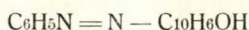


### VIII. Diazó-vegyületek és a thioindoxyl között végbemenő reakciókról.

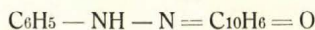
Mikor a nitróbenzoltól kezdve a hidrazóbenzolgig megvizsgáltam, hogy e termékek thioindoxylra miként hatnak, tanulmányoztam a diazóvegyületek és thioindoxyl közt végbemenő reakciókat. Friedländer állapította meg, hogy a thioindoxyl, diazovegyületekkel, lúgos oldatban, azófestékekké egyesül.

A keletkezett festék szerkezetére az  $\alpha$ -naphtol és thioindoxyl között fentálló analógiából következtet. Ugy a thioindoxyl, mint az  $\alpha$ -naphtol vízgőzzel desztillálható; szaguk ugyanaz, lúgokban mindkettő oldódik, lúgos oldatuk levegőn oxidálódik, methyléterük forráspontja és szaga ugyanaz, orthocarbonsavjukból a széndioxid elemei könnyen eltávolíthatók, azószármazékaik árnyalata is megegyezik.

Az  $\alpha$ -naphtol azószármazékairól ismeretes, hogy hydrazonoknak tekinthetők. Ha a naphtolból diazóbenzolchloriddal azószármazéket készítenk, a létrejött anyag képlete:

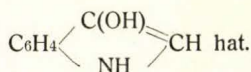


Ezen képlet szerint e vegyület benzolazó- $\alpha$ -naphtolnak nevezhető. Ugyanehhez az anyaghoz jutunk azonban  $\alpha$ -naphtochinonból phenylhydrazinnal, úgy hogy e reakció alapján e termék képlete

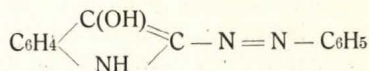


mely az  $\alpha$ -naphtochinon phenylhydrazonjának tekinthető.

Midőn indoxylból diazóvegyülettel azószármazéket állítunk elő, akkor az indoxyl, mint hydroxylgyököt tartalmazó vegyület

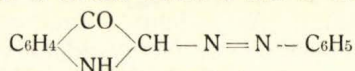


Elképzelhető, hogy az e reakcióban keletkező azóvegyület szerkezeti képlete:

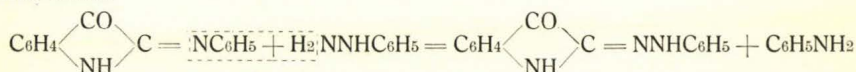




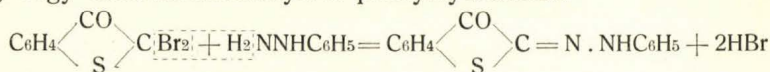
Nem lehetetlen, hogy a hydroxyl hidrogénje átvándorol a szomszédos szénhez, miáltal a kettős kötés a két C atom között eltűnik:



Gustav Heller vizsgálatai szerint (Berichte 1907. p. 1291.) a hatás tovább megy. A hidrogén tovább vándorol a szélső N-hez és  $\alpha$ -isatinphenylhydrazonhoz jutunk. Heller ezt úgy bizonyította be, hogy  $\alpha$ -isatanilidből phenylhydrazinnal ugyanahoz a vegyülethez jutott, mint A. Baeyer (B. 16 p. 2190) indoxylból diazobenzolchloriddal.



Indoxylból diazobenzolchloriddal  $\alpha$ -isatinphenylhydrazon keletkezik. Múltán várható tehát, hogy thioindoxylból diazobenzolchloriddal  $\alpha$ -thioisatinphenylhydrazont kapjunk. Ezen állítást sikerült bebizonyítanom azáltal, hogy dibromthioindoxylból phenylhydrazinnal



egyenletek szerint ugyanahoz a vegyülethez jutottam, mint a thioindoxylból diazobenzolchloriddal.

10-szeres súlyú, jégeczetben oldott thioindoxylt a számított mennyiségű brómmal elegyítettem, miközben a lombikot vízzel hűtöttem. A lehűtéskor kiváló, barna kristálytömeget kevés benzollal mostam és benzolból átkristályosítottam. Az ily módon előállított dibromthioindoxylt phenylhydrazinnal elegyítettem, a reakció heves fölmelegedés közben megy végbe. Legalább annyi phenylhydrazin kell, mint a mennyi a fejlődő hidrogenbromidot megköti.

A reakcióelegyből nátriumhydroxiddal felszabadított phenylhydrazint éterrel kioldottam. Csak kevéssel több nátriumhydroxiddal bontottam meg a phenylhydrazinnak hidrogenbromiddal létesített sóját, mint a mennyi a phenylhydrazin felszabadításához elegendő, mert a nátriumhydroxid a keletkezett hydrazont is oldja. A még ragadós terméket meleg, híg sósavval kimostam, és csontszén alkalmazásával, ligroinból többször átkristályosítottam. Narancssárga kristályokat kaptam. Nátriumcarbonat-oldatban hidegen nem, melegen, sárga színnel, — nátriumhydroxidban narancssárga, tömény kénsavban, sötét narancsvörös színnel oldódik. Olvadás pontja  $190.8^\circ$  fok körül van. Mindezen tulajdonságok megegyeznek a thioindoxylból diazobenzolchloriddal kapott termék tulajdonságával. Kísérletileg meghatározott kén tartalma  $12.51\%$ , a képletből számított érték  $12.59\%$ .

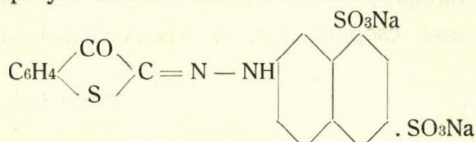
A  $\alpha$ -thioisatinphenylhydrazon nem festék. Festék csak akkor lesz belőle, ha auxochrom atómcsoportok vannak benne. Az  $\alpha$ -thioisatinphenylhydrazon sulfosav származékai közül néhányat előállítottam.

Naphtionsavat a szokásos eljárás szerint diazótáltam és thioindoxyl nátriumhydroxidos oldatába öntöttem. A festékeletkezés, bár a diazónaphtionsavak vízben nem oldhatók, pillanatszerűleg megindult, az oldat pompás fuchsinpirosra festődött. A festék közömbös oldatban a gypjut



sárgás-vörösré festi. Érdekes, hogy a festék savtól megsárgul, de a gyapjú melegítéskor, savanyú oldatból a festéket kissé kékes árnyalatú, meggy-piros színnel, teljesen felveszi.

$\beta$ -naphthylamindisulfosavból 2,6,8 az előbb említett eljárás szerint készítettem festéket. Minthogy a naphthylaminsulfosavak főlegben alkal-mazott nitrittel csak sok sav jelenlétében diazotálhatók, a thioindoxyllal való kapcsolás előtt, a szilárd diazóvegyületet leszűrtem és jeges vízzel kimostam. A  $\beta$ -naphthylamindisulfosavból készített festék képlete analógia alapján:



vizes oldata ponceau színű, gyapjút és selymet savanyú oldatban, narancs-sárga színűre fest.

Amidonaphtholdisulfosav 1,8,3,6 diazóvegyületéből thioindoxyllal kapott festék fuchsinpiros színnel oldódik vízben, megsavanyításkor narancssárga színt ölt, gyapjút barnavörös színűre fest, kevés  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -tal és kénsavval melegítve, a barnavörös színűre festett gyapjú színét tartósbarnára változtatja.

Amidoazobenzoldisulfosav diazóvegyületéből thioindoxyllal készített festék lúgos oldata ibolyáskék színű; híg oldata kékvörösen fluoreszkál. Savaktól megsárgul, e sárga oldatban a gyapjút pompás törökvörös színűre lehet festeni.

Ha thioindoxyl helyett indoxylt használok a festékképzéshez, hasonló színű festékeket kapok.

Sajnos, a nagyon élénk festékek fény hatására, már egy hónapi megvilágítás után, megfakulnak.

## Rádiaoaktivitás és atómelmélet.

Irta: *Weszeliszky Gyula.*

(Vége.)

Egészen más oldalról igyekeznek megközelíteni e kérdést azok az elmé-  
letek, melyek a Lockyer-féle feltevésen alapulnak.

Lockyer ugyanis azt tapasztalta, hogy a hidrogén és hélium spek-  
turuma éppen a legforróbb csillagokon látható legintenzívebben, azonkívül,  
hogy az izzóbb csillagokon található elemek vonalai közül egyesek hiány-  
zanak, melyek az alacsonyabb hőmérsékletű csillagokon már föllelhetők.  
Ebből azt következteti, hogy az izzóbb csillagokon az elemek még csak  
alakulófélben vannak és ezeket protolyteknek vagy protoelemeknek nevezi.

E feltevésen alapul Morosoff elmélete,<sup>1</sup> a ki négy protoelemből a  
nebulózium, a protohélium, a protohidrogén és a koroniumból akarja az  
összes elemeket fölépíteni, melyek közül a nebulózium nyolcz vegyértékű  
s atómsúlya 4, a protohélium két vegyértékű, atómsúlya 2, a protohidrogén

<sup>1</sup> Részletesen ismerteti Illosvay Lajos a Természettudományi Közlöny 1912.  
szeptember 15-iki számában.



egyvegyértékű s atómsúlya 1. A koronium szolgáltatná az atómsúlyok tört részeit.

Ugyane feltevésen alapszik J. W. Nicholson<sup>1</sup> elmélete is, ki a következő négy protoelemet tételezi fel:

Coronium,	vegyjele Cn,	atómsúlya	0·5131
Hidrogén,	" H,	"	1·008
Nebulium,	" Nu,	"	1·6275
Protofluor,	" Pf,	"	2·3604

Ezeket egymással csoportosítva, az összes elemek atómsúlyát kiszámíthatjuk. Például:

Hélium	= NuPf	-----	=	3·9881	talált atómsúlya	=	3·99
Argon	= 10 He	-----	=	39·881	"	"	= 39·88
Szén	= (NuPf) <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	-----	=	12·008	"	"	= 12·00
Oxigén	= (NuPf) <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	-----	=	16·00	"	"	= 16·00
Neon	= (PfH) <sub>6</sub>	-----	=	20·21	"	"	= 20·2
Nátrium	= [Nu <sub>2</sub> (PfH) <sub>3</sub> ]HeNu <sub>2</sub> . PfH <sub>2</sub>	-----	=	23·008	"	"	= 23·0
Réz	= 2 [He <sub>4</sub> (PfH) <sub>5</sub> ]Pf <sub>2</sub> (PfH) <sub>3</sub>	-----	=	63·57	"	"	= 63·57
Ezüst	= 4 [Nu <sub>4</sub> (PfH) <sub>3</sub> ]2Nu <sub>2</sub> (PfH) <sub>3</sub> ]He <sub>2</sub> (PfH) <sub>2</sub>	-----	=	107·89	"	"	= 107·88
Arany	= 8 [He <sub>2</sub> (PfH) <sub>3</sub> ]2 [He <sub>2</sub> Nu <sub>2</sub> (PfH) <sub>5</sub> ]Nu <sub>2</sub> (PfH) <sub>2</sub>	-----	=	197·3	"	"	= 197·2

Nem egészen ezen az alapon, de némi tekintetben hasonlóan akarja az elemek alkatát magyarázni F. H. Loring.<sup>2</sup> Loring, mint mondja, atómsúlyaik növekedése alapján, ciklusos rendszerben csoportosítja az elemeket. Az egyes csoportok atómsúlyai között különböző összefüggést és arányosságot vél felismerni. Így az indifferent gázok atómsúlyait megkapja, ha egy fém- és egy halogénelem atómsúlyát, továbbá egy feltételezett kis atómsúlyú elem atómsúlyának valamely többszörösét visszaadja. Például:

Ca = 40·99	Zn = 65·37	Cd = 112·4
Cl = 35·46	Cl = 35·46	Br = 79·916
7·5	4 × 7·5 = 30·00	4 × 7·5 = 30·000
Kr = 83·05	× e = 130·83	Ra em. = 222·316

Szerinte az ez összegekben szereplő 7·5 valószínűleg valamely kis (talán 0·4, 0·5, vagy 0·268) atómsúlyú elem atómsúlyának sokszorosa. Ilyen elem létezését szerinte már Mendeleeff is sejtette. Egyébként az egész közlemény meglehetősen zavaros.

Az a gyanú, hogy az atomok még nem az elemek oszthatóságának legvégsőbb határát jelzik, már régebben fölmerült s az elemek atómsúlya és kémiai rokonsága közt összefüggés, vagyis az elemek periodusos rendszerének fölfedezése ezt a gyanút állandóan ébren tartotta, de maga a periodusos rendszer arra semmiféle útmutatást nem adott, hogy miként lehetne e kérdést megoldani.

Ezért nem tekintve Prout elméletét, mely szerint az összes atomok a hidrogénatom sokszorosai volnának, sokáig e kérdéssel nem igen foglalkoztak. Az elektrolízis tanulmányozása és Lockyer spektroszkópos vizsgálatai újabb táplálékot adtak e gyanúnak, de a felsorolt elméletek csak a radioaktivitás jelenségét magyarázó elmélet kialakulása nyomán fejlődtek ki.

Az a körülmény, hogy az atomelmélet mai alakjában több mint százéves, továbbá az, hogy, jóllehet már kezdetben fölmerült az a gyanú, hogy

<sup>1</sup> Phil. Mag. 22. (1911) 864.

<sup>2</sup> Physik. Zeitschr. 12. (1911) 107.



az atomok tovább is oszthatók, de ezt eddig bizonyítani sehogysem lehetett, mindinkább megerősödött az a nézet, hogy az elemeknek tovább nem osztható, legkisebb részei az atomok. Azt még nem mondhatjuk, hogy a radioaktivitás jelenségét magyarázó elmélet e nézetet véglegesen eldöntötte volna; még kevésbé mondhatjuk, hogy az atomok összetett voltát magyarázó elméletek bármelyike is olyan volna, hogy e kérdést megoldottnak mondhatjuk: legfeljebb olyan tervezeteknek tekintjük azokat, a melyek némi útmutatással szolgálnak, hogy miként lehet majd e kérdésre megfelelni, ha erre több alapunk lesz. Különben azt bizonyítja, hogy a tervezetek is különbözők.

A radioaktivitás jelenségének fölfedezése és az azt magyarázó mai elmélet eddigi sikerei mindenesetre megingatták az atomok oszthatatlanságába vetett hitet, de nem mondhatjuk, hogy az atómelméletet is megingatta volna, sőt inkább azt állítjuk, hogy ezt megerősítette. Mert ha a radioaktivitás jelenségét magyarázó elméletet a jövőben szerzendő tapasztalataink is megerősítik, akkor az csakis újabb bizonyítékát adhatja annak, hogy az elemeknek feltételezett legkisebb részei: az atomok tényleg vannak, sőt ekkor nemcsak az anyagot, hanem az energiát is, legalább annak egyik fajtát, az elektromosságot atómos szerkezetűnek kell tekintenünk. Az atomok ez elmélet szerint bár összetett testek és folytonos lassú átalakulást szenvednek, de oly szoros komplexumot létesítenek, a melyet mi a rendelkezésünkre álló erővel elbontani nem bírunk. A rádiumemanáció sugárzó hatása 3·8 nap alatt felényire csökken. E szerint az elmélet szerint 3·8 nap alatt a rádiumemanáció atómjainak fele elbomlik. A rádiumemanáció tehát gyorsan bomló test, de ezt a bomlását, mint az eddigi kísérletek mutatták, nem tudtuk elősegíteni vagy csökkenteni, ha ahhoz oxigéngáz, savgázok, vagy benzinek, tehát a legenergiкусabban ható kémiai anyagok jelenlétében akár az elektromos ív hőmérsékletére hevítettük, akár a cseppfolyós levegő hőmérsékletére hűtöttük is le. A többi inaktív tartott elem atómjai ez elmélet szerint csak abban különböznek a rádiumemanáció atómjaitól, hogy míg ezek aránylag gyorsan bomlanak, azok bomlása oly lassú, hogy több millió, esetleg milliárd év telik el, míg azoknak észrevehető mennyisége átalakul; és miután mi azokat nem bonthatjuk el, a gyakorlati élet szempontjából az atomokat ezen elmélet szerint is az elbonthatóság hatásának kell tekintenünk.

\* \* \*

A kémia részben gyakorlati tudomány, melynek alapja az atómelmélet. Az összes kémiai jelenségeket magyarázó elméletek annyira szoros összefüggésben vannak az atómelmélettel, hogy azt csak a végső szükség esetén tudnók elhagyni, csak akkor, ha azt véglegesen megdönténék, ha helyette jobbat állítanának. A radioaktivitás jelenségének fölfedezése s az azt magyarázó elmélet az atómelméletet nemcsak hogy nem támadja, sőt megerősíti, csak az atomok oszthatatlanságába vetett hitet ingatja meg. Ez azonban a mostani kémiai elméleteinket nem érinti, mert azokra nézve tökéletesen mindegy az, hogy az atomok egyszerűek vagy összetettek, ha alkatuk annyira állandó, hogy csak magukban és a legtöbbje csak végtelen lassúsággal bomolhat el; de még akkor sem fogják érinteni, ha esetleg sikerül őket olyan erőforrásokkal elbontani, a melyek ma még rendelkezésünkre nem állanak. A kémiának azonban, mint a természettudományok egyik ágának, feladata a természet titkainak kifürkészése, s bár a gyakorlat szempontjából



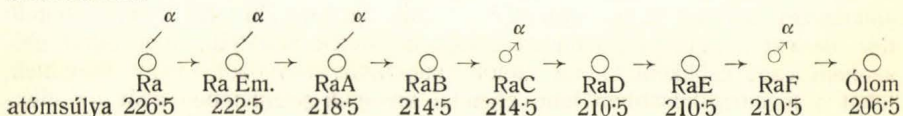
ez ma még bennünket nem érdekel; ha a gyanú már fölmerült, kötelességünk, hogy ha kísérleti alap kínálkozik, kutatásainkat az anyag végső szerkezetének felismerésére irányítani.

\* \* \*

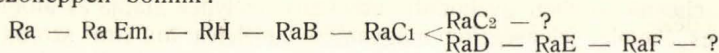
Az újabb felfedezések mindig tág teret engednek a fantáziának s szinte csábítanak a merész következtetésekre. A lehető legkülönbözőbb föltevések és elméletek látnak ilyenkor napvilágot, melyeknek jórésze hamarosan ismét fededésbe merül. Egy sikerült elmélet nagyon jó szolgálatot tehet s vezérfonalul szolgálhat a további kutatásra, a rosszul magyarázott, vagy elhírtelenkedett következtetés azonban kalandos föltevésekre adhat okot.

Rutherford abból a körülményből, hogy a rádium egy  $\alpha$ -testecske, tehát egy hélium-atóm kilövelésével alakul át rádiumemanációvá és abból, hogy a rádium rádioaktívnak ismert termékei között öt olyan van, mely  $\alpha$ -testecskét lövel ki, mivel az ólom atómsúlya körülbelül húszszal kisebb, mint a rádiumé, lehetőknek tartja, hogy a rádium végeredményében ólom alakul át. E feltevésének bizonyítékát látja abban, hogy azokban a közetekben, melyekben a rádium elsődleges helyén van, az ólmot mind meg lehet találni.

Rutherford az ólom képződésének lehetőségét a következőleg akarja szemléltetni.



Megjegyzem, hogy újabban több olyan ásványt találtak, a melyekben ólmot nem tudtak kimutatni és melyekről föl kell tennünk, hogy azokban a rádium elsődleges helyén van. Azonkívül a rádium a földünkön, bár végtelen csekély mennyiségben, nagyon el van terjedve, ellenben az ólmot nem lehet oly elterjedten megtalálni, mint más fémeknek, például a réznek csekély nyomait. Ezt a föltevést tehát eddig egyáltalában nem tekinthetjük bebizonyítottnak. Ezenkívül K. F a y a n s<sup>1</sup> a rádium termékeinek bomlását vizsgálva, azt találta, hogy az addig egy testnek tartott RaC két különböző testből áll, hogy a RaC két testre, a RaC<sub>2</sub> és RaD-re bomlik szét, szerinte a rádium a következőképpen bomlik:



Ha e következtetések igaznak bizonyulnak s a rádium valóban valamely régebben ismert elemi testté alakul, akkor, minthogy bomlása közben, nem tekintve a keletkezett hélium-atómokat, még ketté is oszlik, ez átalakulásoknak terméke nem lehet a nagy atómsúlyú ólom, hanem két kisebb atómsúlyú más elemi test.

J. Joly<sup>2</sup> számításán kívül hagyván a fentieket, a Rutherford használta számítási módot alapul véve, meghatározta a különböző helyen talált rádiumos közetek rádium-, ólom- és héliumtartalmát és kiszámította a a Föld különböző korú üledékeinek s magának a Föld szilárd kérgének élet-

<sup>1</sup> Physik. Zeitschr. 1911., 370.

<sup>2</sup> Phyl. Magazine 1911., 357.



korát. Számításának eredményeül 1640 millió évet talál. Joly e kérdést más oldalról is meg akarja közelíteni. Összehasonlította a folyók által évente a tengerbe vitt konyhasó mennyiségét a tengerek mostani konyhasótartalmával és arra a következtetésre jutott, hogy körülbelül 100 millió év kellett hozzá, hogy a tengerek mai konyhasótartalma összehalmozódjék. E két számítási módból azonban nagyon nagy különbségek kerülnek ki. Ebből ő nem azt következteti, hogy valamelyik számítási módban, a következtetésben lehet hiba, hanem azt, a mire pedig eddigi tapasztalataink egyáltalában nem jogosítanak, hogy a radioaktív testek bomlási sebessége régen, mikor még a Föld melegebb volt, gyorsabban mehetett végbe, mint ma.

Ugyanazt a jelenséget, melyből azt következtetik, hogy a RaC két részre bomlik szét, a thórium és aktinium termékeinél is észlelték. Ha e föltevés, valamint az a föltevés is igaznak bizonyul, hogy a nagy atómsúlyú radioaktívoknak ismert elemi testekből képződtek az összes kisebb atómsúlyú elemek, akkor meg tudjuk találni a magyarázatát annak, miért nem vezet eredményre Wulf és van den Broek elemkombinálási módja, mert ez esetben a nagyobb atómsúlyú testből nemcsak egy-egy hélium-atóm kiválásával keletkezik a kisebb atómsúlyú test, hanem azok szét is töredezhetnek, mindenféle atómsúly keletkezik s így nem szerepelhet, csak az egyszerű négyes számkülönbözet. E szerint a kettéválás általános jelenség lehet, a mi ismét oka lehet a különböző rokonelem-csoportok képződésének is. Ez természetesen ismét csak olyan feltevés, a melynek igazolására a tapasztalatok hiányoznak. Mai ismereteink alapján legfeljebb csak annyit mondhatunk, hogy az atomok nem az oszthatóságnak végső határán levő legkisebb részek, minthogy ezt a föltevést, sőt a radioaktivitás jelenségének fölfedezése közben szerzett tapasztalataink nagyon is valószínűvé teszik. Eddigi tapasztalataink nem elegendők arra, hogy az atomok alkatáról, szerkezetéről képet alkothassunk, e tekintetben az eredményeket leginkább a radioaktivitás jelenségének tanulmányozásától várhatjuk.

## Erjedéssel kapcsolatos termékek és jelenségek.

Rovatvezető: *Osztrovszky Antal.*

**Az Amylomices Rouxiról.** Goupil R. Az Amylomices Rouxi okozta erjedésre jellemző a borostyánkősav keletkezése. Míg Pasteur szerint az élesztőerjedésnél a borostyánkősav-termelés a cukornak maximum 0.6%-a, addig ez az Amylomices Rouxinál 6%-ra is felemelkedik. Az erjedés kezdetén a borostyánkősav az elerjedt cukor 25%-át is kiteheti. E mellett még ecetsav, vajsav, eczetéter is keletkezik, ellenben oxálsav és állandó tejsav semmi. Levegőzéssel a borostyánkősav-termelés emelhető, míg a levegő elzárásával a savtermelés megszűnik. A cukor természete nem befolyásolja a sav keletkezését, maltóz, dextróz, invert cukor alkalmazásakor ugyanaz az eredmény. Az Amylomices Rouxinál — ellentétben Ehrlich-nek az élesztőnél talált eredményeivel — a nitrogén-táplálék (élesztővíz, pepton, húsvonadék), normális összetételű czefréket véve alapul, nincs hatással a savképződésre. (*Comptes rendus de l'Académie des sciences, 1911, 153, 1172.*)

**Zimáz friss plazmolizált élesztőből.** Rückleben P. Lebedeff ismert vizsgálatai szerint a zimáz bizonyos feltételek mellett az élesztőből



vízzel, áztatással kivonható. A szerző friss élesztőből állítja elő a zimázt. Az enzim kioldására glicerint használ. Eljárása a következő: 400 gramm sajtolt élesztőre 25 cm<sup>3</sup> glicerint önt. 23—30 C°-on tartva, 15—40 órák állás után az élesztő elfolyósodik. Kovasavat tesz hozzá, majd a folyós tömeget leszűri. Az élesztő a plazmolízis minden jelét mutatja. A sejtek erősen összehúzódtak, a plazma szemecskés, a sejtfaltól elválk. A szűréssel kapott folyadék erjesztőképessége nagyon különböző. Magában legtöbbször egészen hatástalan. Érdekes azonban, hogy e hatástalan oldat hatásossá tehető az ismert koenzimet tartalmazó, felfőzött, sajtolt élesztőlé hozzáelegyítésével. E jelenség azzal magyarázható, hogy a glicerinn az élesztő enzim-csoportjából a tulajdonképpeni alkoholos, de magában inaktív enzimet oldja ki, mely a koenzimmel aktívva tehető. A zimáz ily módon való kioldása függ a hőfoktól, a glicerinn töménységétől és minden valószínűség szerint az élesztő fiziológiai állapotától is. A szerző még folytatja ezirányú tanulmányait.

(Chemiker-Zeitung, 1911, 35, 1149.)

**Enzimek hatása a növények lélekzésére.** Lwow S. A szerző a diasztáz- és emulzin-enzimek hatását tanulmányozta a kereskedelmi hefanol- és ziminn-készítményekre, továbbá a magasabbrendű növények lélekzésére, nevezetesen a *Vicia Faba*-ra. Számos kísérleteinek eredménye a következő: 1. Takadiasztáz, ha meghatározott töménysége van, — zakharóz-oldatban — emeli a ziminn és hefanol hatását. 2. Merck-féle diasztáz-készítmény szintén emeli a ziminn képességét. 3. Mindkét diasztáz-készítmény felfőzve, ellenkező hatást mutat. 4. Zakharóz helyett glükózt, maltózt, keményítőt alkalmazva, az eredmény ugyanaz. 5. Magasabbrendű növények lélekzésére a takadiasztáz izgató hatású. 6. Emulzin (főzve és eredeti állapotban) a zimáz hatását megsemmisíti. Magasabbrendű növényekre közömbös.

(Bull. Acad. St.-Petersburg, 1911, 655, 78.)

## Könyvismertetés.

**Festschrift W. Nernst zu seinem 25jährigen Doktorjubiläum gewidmet von seinen Schülern.** (Knapp W. kiadása Hallében. Ára fűzve 21.60 márka.)

A vaskos, közel 500 oldalra terjedő kötet Nernst 52 volt tanítványától, ma számottevő tudósoktól ugyanannyi hosszabb-rövidebb értekezést tartalmaz a fizikai chemia köréből; az értekezések között 2 angol és 3 olasz nyelvű, a többi német.

A fontosabbak a következők: Abel E., A jódd hydrolyzisééről; Arndt K., Izzó szénnel való adsorptióról; Askénasy P. és Solberg A., Adatok a káliumpermanganát hőokoza elbomlásáról; Billiter J., Az ammónia szintézisééről; Buchböck Gusztáv egy egyszerű szerkezetű önműködő áramszabályozót ír le, melyvel valamely áramkörben az áram állandó erősségét lehet biztosítani. Eucken A., Szilárd testek melegvezetésének elméletéről; Kremann R., A Skinner-Case-féle Sn(CrCl<sub>3</sub>)Pt elektrolytikus hőelem elméletéről; Lewin M., A vasoxid redukciójáról; Lindemann F. A., Szilárd testek atómiái között nyilvánuló erőkről; Lorenz R., Az olvasztott sók elektrolytikus disszociációjáról; Meyer J., A folyadékoknak forráspontjuk és kritikus pontjuk között való hőokoza kiterjedéséről; Parravano és Sirovich, Hármass rendszerek kristályosodásáról; Röll, A kristályvíztartalmú sók gőznyomásáról; Specketer, Alkáliöldfémek előállításáról calciumcarbiddal és alumíniummal; Tammann G., A hőfok és az újra kristályosodás befolyása a kristályok alakjára kristályos halmazokban. Weigent F., Az oxigénnek fotochemiai reakciókat gátló hatásáról; Wartenberg H., A szilárd és megolvastott ezüst- és thallohaloidok elektromos vezetőképességéről stb. stb.

Általában az egész kötett tartalma méltó a szerzőkhöz és Nernst-hez, kiknek tiszteletére írták.



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg.

E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltti*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulat folyóiratahoz 1841-től 1904-ig. 3—2 kor.

**Aujeszký**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912, évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A világforgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglienyek köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvényszéki chemia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Graber**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyföky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

— A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben. 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható, 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves chemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági chemiai technologia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnassági mérések 189<sup>9</sup>/<sub>4</sub>. 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A chemia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

**Magyar birodalom állatvilágának** katalógusa. Arthropodák. 35—20 kor.



- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A péterváradai hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyvműtői táblával és több szövegköztű ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és mivélése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Poincaré,** Tudomány és feltevés. 4 rajzzal. 7—5 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.
- A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pót-címjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Oceánografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal. 14—10 kor.
- Róna,** A légnemzés a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy színkép táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0,20 kor.
- Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt F.,** A gyakorlati fotografozás kézikönyve. II. kiadás. 154 ábrával és két táblával. 10—7 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.
- Steiner,** A színes fotografozás. 7 színes táblával és 59 képpel. 6—4,50 kor.
- Szadeczky,** A zempleni sziget-hegység geológiája. 2,40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, czukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0,50 koronájával.
- Természettudományi Közöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0,50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Fűzve 10—8 kor., kötve 11,20—9,20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wodetzky,** Űstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3,50—2,50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1.**  A Magyar Kémiai Folyóirat tizennyolcadik évfolyamának 11. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, sziveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátrálékos aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímzett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2.** Lapunk teljes évfolyamai még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvényességi kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó íveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3.** A Kémia-ásványtani szakosztály üléseit (a nyári szünidő kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.



MAGYAR  
CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP  
A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE

MEGINDÍTOTTA 1895-BEN  
THAN KÁROLY

KIADJA

A KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
CHEMIA-ÁSVÁNYTANI SZAKOSZTÁLYA

FABINYI RUDOLF  
KOSUTÁNY TAMÁS

FRANZENAU ÁGOSTON  
SZARVASY IMRE

KARLOVSZKY GÉZA  
WARTHA VINCZE

BIZOTTSÁGI TAGOK KÖZREMŰKÖDÉSÉVEL SZERKESZTI

ILOSVAY LAJOS

1912. DECZEMBER

XVIII. ÉVFOLYAM. 12. FÜZET

1 ÍV MELLÉKLETTEL  
GSELL JÁNOSTÓL

BUDAPEST  
KIR. MAGY. TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT  
(BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZ.)

1912



# TARTALOM.

	Oldal
Új, szintézissel létesített glükozidok. Irta: <i>Mauthner Nándor</i> .....	177
Az 1911-iki évben forgalomba került azófestékek. Irta: <i>Dr. Sz. Szathmáry László</i> .....	181
A tej és tejtermékek vizsgálata és megítélése. Irta: <i>Dr. 'Sigmond Elek</i> .....	186

## CHEMIA HALADÁSA.

### ERJEDÉSEL KAPCSOLATOS TERMÉKEK ÉS JELENSÉGEK.

Rovatvezető: *Osztróvszky Antal.*

Az acetonnal előlt élesztősejtek erjesztő tulajdonságainak megváltozása .....	187
Az alkoholos erjedés mechanizmusához .....	188

## ANORGANIKUS CHEMIA.

Rovatvezető: *Szinyei Merse Zsigmond.*

A kénessav vizes oldatának elektrolites oxidációjáról. — Az aluminiumamalgám oxidációjáról .....	188
Feketefosfor néven ismeretes termék összetételéről. — Léghíjas térben végzett thermitreakciók. — Szénnel végzett vasoxid-redukcióról. — A kolloidréz újabb keletkezési módjáról .....	189
Egy kénégető kemenczében talált kristályos arzénsulfátról. — Mi az oka annak, hogy a nátrium és a kálium különbözőképpen viselkednek vízzel szemben. — A rádium hatása az ammoniára. — A bór tulajdonságai és előállítása .....	190
Nikkelszivacs előállítása nikkelvegyületekből. — Folyós oxigén elpárologtatása útján előállított szilárd oxigén. — Új elem fölfedezése, a mely valószínűleg a platinacsoporthoz tartozik .....	191
A neon diffúziójáról forró kvarczon keresztül. — A konyhasó kristályformájának változása az oldószer szerint. — A higanygőz hatásairól .....	192

## GYÓGYSZERÉSZETI CHEMIA.

Rovatvezető: *Széll László.*

A terpentinolaj elemzése .....	192
--------------------------------	-----

## MELLÉKLET:

A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analizisének módszerei. Irta: <i>Gsell János</i> .....	287—298
(Betűrendes tárgymutató, helyesbítések, címlap, előszó és tartalomjegyzék.)	

===== Címlap és tartalomjegyzék a folyóirat 1912. évfolyamához. =====



Megjelenik minden hónap 15-kén legalább is 1 nyolczadrét ivnyi tartalommal és 1 ivnyi melléklettel, ábrákkal.

# MAGYAR CHEMIAI FOLYÓIRAT

HAVI SZAKLAP

A CHEMIAI ISMERETEK FEJLESZTÉSÉRE.

E folyóiratot a társulat tagjai és a Term. Közlöny előfizetői 6 K.-ért kapják; nem tagok részére előfizetési ára 10 K.

XVIII. KÖTET.

1912. DECEMBER.

12. FÜZET.

## Új, szintézissel létesített glükozidok.<sup>1</sup>

Irta: *Mauthner Nándor.*

Különböző növényi anyagokból ismételten különítettek el vegyületeket, a melyek szerkezetükre nézve aromás oxyketonoknak glükozidjai. Így *Tiemann* és *de Laire*<sup>2</sup> az *Iris florentina* gyökerében egy glükozidot: az iridint fedezték fel és gombavizsgálataik alapján ennek a természetes anyagnak szerkezetét mint egy oxyketon glükozidét állapították meg. Néhány évvel ezelőtt sikerült nekem e glükozid legfontosabb bomlási termékének szintézisét elvégezni<sup>3</sup> és igazolnom, hogy a methyliridinsavnak *Tiemann* és *de Laire* által felállított szerkezeti képlete helyes. Hasonlóképpen *G. Peron*<sup>4</sup> kimutatta, hogy a paeonol a *Paeonia officinalis*-ban és a *Paeonia arborea*-ban *glükozid alakjában fordul elő*. A *paeonolt* magát már előbb *Nagai*<sup>5</sup> mint a resacetophenon 4 monomethyl-éterét ismerte fel, mely szintézissel úgy állítható elő, ha a resacetophenonban részlegesen alkylt helyettesítünk.

Az oxyketonglükozidok természetes előfordulása arra indított, hogy az oxyketonglükozidok szintézisét megkísérleljem. Szintézissel kapcsolatos kísérleteket eddig csak *Tiemann* végzett<sup>6</sup> aképpen, hogy oxyaldehidek glükozidjait lúgos közegben acetonnal ketonglükozidokká kondenzálta. Ezen az úton a glükovanillinból acetonnal a gluko-ferulasavmethylketont állította elő, mely glükozid emulsin hatására glükózra és ferulasavmethylketonra bomlik fel. Én az oxyketonok glükozidjainak szintézisére a közvetlen utat választottam, a mennyiben a már előzőleg a phenolcarbonsav glükozidoknál kidolgozott eljárást<sup>7</sup> az oxyketonokra

<sup>1</sup> A budapesti kir. m. tud.-egyetem II. kémiai intézetében készült dolgozat.

<sup>2</sup> Ber. 26, 2018 (1893.)

<sup>3</sup> Ber. 41, 3662. (1908); Ann. Chem. 370, 368 (1909.)

<sup>4</sup> Journ. Pharm. Chim. [7] 3, 238.

<sup>5</sup> Ber. 24, 2847 (1891.) *Y. T a h a r a* Ber. 24, 2459. (1891.)

<sup>6</sup> Ber. 18, 3481. (1885.)

<sup>7</sup> Mathematikai és Természettudományi Értesítő XXIX. k. 36. lap, ugyanott 970. l.; Journ. f. prakt. Ch. [2] 82, 271. (1911), ugyanott 83, 556 (1911).



alkalmaztam. Így a paraoxyacetophenon glükózidjának szintézisét létesítettem azáltal, hogy a paraoxyacetophenont  $\beta$ -acetobromglükózzal kondenzáltam. A kondenzálást úgy végeztem, hogy a paraoxyacetophenon lúgos oldatát a  $\beta$ -acetobromglükóz éteres oldatával hosszabb ideig összezártam. A paraoxyacetophenon szabad glükózidjának előállítása céljából ezt a tetraacetylszármazékot baryumhydroxyddal több óra hosszát ráztam össze közönséges hőmérsékleten. Ez az eljárás az oxyketonglükozidok szintézisére nagyon czélszerűnek bizonyult és így nagyszámú oxyketonglükózidot fog sikerülni szintézissel előállítani. Több ilyen irányú szintézist megkezdettem.

Munkám további folyamában oxyaldehydglükozidok szintézisével is foglalkoztam, mert e vegyületcsoport számos képviselőjét mint szabad állapotban a természetben, mind másodlagos termékek alakjában a természetes glükózidok oxidálásakor sikerült előállítani. Így a három izomer monoxybenzaldehyd közül kettő már ismeretes. A helicin az orthooxybenzaldehyd glükózidja és szintézissel, Michael<sup>1</sup> állította elő úgy hogy acetochlorglükózra salicylaldehydet hagyott hatni. A második ismeretes isomert, a salinigrint, J o w e t t<sup>2</sup> különítette el és hidrolizisekor m. oxybenzaldehydet és glükózt kapott, mely bomlási termékek alapján e vegyület glukozido-metaoxybenzaldehyd. Most sikerült nekem a még ismeretlen glükozido-p-oxybenzaldehyd szintézisét is létesítenem. Kiindulási test gyanánt a paraoxybenzaldehydet használtam és lúgos oldatban  $\beta$ -acetobromglükózzal a tetraacetylglükoparaoxybenzaldehyddé kondenzáltam. Baryumhydroxiddal elszapanosítva, e vegyületből a glükoparaoxybenzaldehydet állítottam elő. Ezt a glükózidot még nem észlelték a természetben, mint-hogy azonban a paraoxybenzaldehyd maga szabad állapotban a növényekben előfordul és oxyszármazékok elkülönítésekor gyakran a szőlő-cukor hidrolizis útján kiválik, valószínű, hogy későbben sikerül szintén fellelni a növényországban. Tekintve, hogy a szintézissel előállított termék tulajdonságai immár ismeretesek, nagyon könnyű lesz a növényi anyagoktól is elkülöníteni.

#### Kísérleti rész.

Tetraacetylglükoparaoxyacetophenon. A kiindulás anyaga gyanánt szükséges paraoxyacetophenont, többszöri meleg vízből kristályosítottam át. A kondenzációt úgy végeztem, hogy a p-oxyacetophenont  $\beta$  acetobromglükóz éteres oldatával, közönséges hőmérsékleten hosszabb ideig összeráztam.

4 g. paraoxyacetophenont 1.2 g. nátriumhydroxydból és 60 cm<sup>3</sup> vízből készített oldatban feloldtam és 8 g. kristályos  $\beta$  acetobromglükóz

<sup>1</sup> Ber. 14, 2097. (1881.)

<sup>2</sup> Chem.-Ztg. 24, 352.



éteres oldatával ( $60\text{ cm}^3$ ) 18 óra hosszat a rázógépen erősen összeráztam. A kondenzációs termék már reakció közben szintelen kristályokban váltott ki; teljes kiválasztás céljából a reakció befejezte után, a reakciókeveréket jeges vízbe tettem. Ezután a víztől és az éteres oldattól elkülönítettem és előbb híg nátriumhydroxiddal, majd vízzel többször jól kimostam. Az így talált kristályokat, a további tisztítás céljából, meleg methylalkoholból kristályosítottam át. Szintelen  $172\text{--}173\text{ C}^\circ$ -on olvadó tűk. Hozadék  $1\cdot5\text{ g}$ .

$0\cdot1626\text{ g}$ . anyag adott:  $0\cdot3392\text{ g}$ .  $\text{CO}_2$ -ot,  $0\cdot0830\text{ g}$ .  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$  képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 56\cdot65\%$ ,  $\text{H} = 5\cdot57\%$ .

A kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 56\cdot88\%$ ,  $\text{H} = 5\cdot69\%$ .

A tetraacetylglükoparaoxyacetophenon hideg vízben oldhatatlan, ellenben könnyen oldódik melegben. Hideg alkoholban is nehezen oldódik, de könnyen oldódik meleg alkoholban. Éterben melegen is nehezen oldódik.

#### *Glükoparaoxyacetophenon.*

Az előbb ismertetett tetraacetylglükoparaoxyacetophenont, elszappanosítása végett, hosszabb ideig hígított baryumhydroxidoldattal, közönséges hőmérsékleten ráztam össze. A fölös baryumhydroxidot széndioxiddal eltávolítottam és a baryumcarbonátról leszűrt oldatot a vákuumban szárazra párologtattam és a visszamaradt termékből a glükozidot alkohollal kioldottam.

$2\cdot5\text{ g}$ . egészen tiszta tetraacetylglükozidot  $200\text{ cm}^3\text{ 6\%}$ -os baryumhydroxidoldattal 16 óra hosszat a rázógépen erősen összeráztam. A reakció közben az elszappanosított glükozid teljesen feloldódott. A fölös baryumhydroxidot széndioxiddal kicsaptam, a baryumcarbonátot az oldattól szűréssel elkülönítettem és hideg vízzel jól kimostam. A szüredéket vákuumban  $12\text{ mm}$ . nyomás alatt és  $45\text{ C}^\circ$  hőmérsékleten szárazra párologtattam. A maradékot vákuumexiccatorban teljesen kiszáritottam és a finomra porított terméket abszolút alkohollal többször kioldottam. Az egyesített alkoholos oldatokat vákuumban szárazra párologtattam, a maradékot további tisztítás céljából abszolút methylalkoholból át-kristályosítottam. Termelési hányad  $1\cdot45\text{ g}$ .

$0\cdot1705\text{ g}$ . anyag adott:  $0\cdot3519\text{ g}$ .  $\text{CO}_2$ -t,  $0\cdot0916\text{ g}$ .  $\text{H}_2\text{O}$ -t.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_7$  képlet alapján a számított értékek:

$\text{C} = 56\cdot37\%$ ,  $\text{H} = 6\cdot04\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 56\cdot27\%$ ,  $\text{H} = 5\cdot96\%$ .

Az optikai vizsgálathoz a glükozid vizes oldatát alkalmaztam. A lemért anyag súlya  $= 0\cdot1302\text{ g}$ . Az oldat súlya  $= 11\cdot0338\text{ g}$ . és sűrű-



sége  $d^{23} = 1.0036$ . Egy decziméter hosszúságú csőben az oldat D fényben  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on  $\alpha = -1.04^{\circ}$  forgató képességet mutatott. Ennélfogva

$$[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -87.82^{\circ}$$

A glükoparaoxyacetophenon szintelen tűkben válik ki, melyek  $195\text{--}196\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak. A glükozid könnyen oldódik vízben. Hideg alkoholban nehezen oldódik; meleg alkoholban. könnyen. Éterben majdnem oldhatatlan.

#### *Tetraacetylglükoparaoxybenzaldehyd.*

E vegyület előállítására a paraoxybenzaldehyd lúgos oldatát az acetobromglükózéteres oldatával, több óra hosszat összeráztam. Az acetyl-származék a hőmérséklet szerint, vagy a reakció közben kivált, vagy pedig oldatban maradt és ez utóbbi esetben az éteres oldatból különitem el. A kondenzációt a következőképpen végzem:

4 g. paraoxybenzaldehydet  $1.2\text{ g.}$  nátriumhydroxidből és  $60\text{ cm}^3$  vízből készített oldatban feloldva  $8\text{ g.}$  kristályos  $\beta$ -acetobromglükóz éteres oldatával ( $60\text{ cm}^3$ )  $18\text{ óra}$  hosszat a rázógépen erősen összeráztam. A reakció befejezte után az éteres oldatot többször hígított natronlúggal jól összeráztam. Az oldat szabad elpárolgása közben az acetyl-származék kristályokban vált ki, melyeket methylalkoholból kristályosítottam ki. A tetraacetylglükoparaoxybenzaldehyd szintelen tűkben válik ki, melyek  $144\text{--}145\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on olvadnak. Hozadék  $1.1\text{ g.}$

$0.1607\text{ g.}$  anyag adott:  $0.3285\text{ g. CO}_2$ -t,  $0.0787\text{ g. H}_2\text{O}$ -t.

$\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$  képlet alapján számított értékek:  $\text{C} = 55.75\%$ ,  $\text{H} = 5.30\%$ .

Kísérletileg talált értékek:  $\text{C} = 55.74\%$ ,  $\text{H} = 5.44\%$ .

E vegyület oldhatatlan hideg vízben, ellenben könnyen oldódik melegben. A vegyület könnyen oldódik alkoholban. Nehezen oldódik hidegen éterben, könnyen oldódik melegben.

#### *Glükoparaoxybenzaldehyd.*

Az előbb ismertetett tetraacetylglükozid elszappanosítását legczél-szerűben baryumhydroxiddal, hosszabb ideig tartó összerázással végeztem.

$3\text{ g.}$  finomra porított tetraacetylglükoparaoxybenzaldehydet  $12\text{ g.}$  baryumhydroxidből és  $200\text{ cm}^3$  vízből készített oldattal,  $18\text{ óra}$  hosszat a rázógépen összeráztam. A fölös baryumhydroxidot széndioxiddal átalakítottam és a kiváló baryumcarbonátot az oldattól szűrés által elkülönítvén, a csapadékot vízzel jól kimostam. A szüredéket vákuumban szárazra bepárologtattam és a maradékot vákuumexsiccátorban egészen kiszáritottam. A finomra porított anyagot ezután többször, sok abszolút alkohollal kifőztem és az alkoholos oldatokat vákuumban bepárolog-







szívesen alkalmazza. Csak ebből érthető, hogy azóta, a mióta 1856-ban Perkin és Church (amidoazonaphthalin) az első azóvegyületet előállította s a chrüsoidint, az első technikailag is értékes azófestéket az angol gyár (Williams, Thomas és Dower) 1876-ban forgalomba hozta, sok százan foglalkoztak és foglalkoznak ma is újabb és újabb azófesték előállításával. Ennek eredményét mi sem világítja meg jobban, mint a 181. oldalon lévő táblázat, melyben a nyolcz év alatt forgalomba hozott azófestékek számát, az illetőleg idevonatkozó szabadalmak számát állítottam egybe.

Ebből kitűnik, hogy 8 év alatt nem kevesebb, mint 1244 azófesték került forgalomba és 455 esetben adtak szabadalmat azófesték előállítására.

Az 1911-iki esztendőben, mint a táblázatban látható, 168 azófesték került forgalomba s az idetartozó szabadalmak száma pedig 59 volt. Talán nem lesz érdektelen az alábbi tábla sem, melyben azt foglaltam össze, hányféle festéket hoztak forgalomba 1911-ben a különböző festégyárak.

Gyár neve	A gyár jelzése	Festék száma
Farbenfabrik v. F. Bayer & Co., Elberfeld	By.	48
Cassella & Co., Frankfurt a/M.	C	20
Farbwerke v. Meister, Lucius, Brüning, Höchst a/M.	M	20
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin	A	17
Kalle & Co., Biebrich a/R.	K	11
Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a/R.	B	11
Anilinfabrik v. J. R. Geigy, Basel	G	10
Farbwerk Mülheim v. Leonhardt	L	8
Wülfig, Dahl & Co., Barmen	D	7
Chemische Fabrik Griesheim-Elektron	O	6
Österreichischer Verein für chemische und metallurgische Produktion, Hruschau	Öst.	5
Gesellschaft für chemische Industrie, Basel	I	4
Read Holiday & Sons, Huddersfield	H	1
Összesen		168

Most az e csoportba tartozó festékek ismertetésére térek át.

### I. Szubstantív azófestékek.

A statisztikai adatokból látható, hogy évről-évre e csoport tagjai fordulnak elő a legmagasabb számban. Az idetartozó festékek a következők.

A vörös festékek közé tartozik első sorban a *diaminvalódívörös 8BL (C)*. E diaminfesték abban különbözik régebbi jelzésű társától, hogy tartóssága a fény iránt tetemesen nagyobb, s így különösen világosvörös árnyalatok készítésére alkalmas. Különösen ellentálló savakkal szemben, a *naphhtamin valódi skarlát 4B és 8B (K)*, továbbá *naphhtaminrozolvörös B (K)*. Ez utóbbinak árnyalata kékes. Egy további vörös festék a *benzofényvörös 6BL (By)* (Benzolichtröt) és a *benzofényeosin BL (By)*. Az előbbi is, de különösen az utóbbi, nagyon tiszta, fény iránt tartós festést ad. Nagyon egyenletesen fest. A *dianilfényvörös 6BL, 8BL, 12BL (M)* gyapotfesték. Ezeknek tartóssága is fény iránt, nagyon jó, de különösen jól elbírják a sav hatásait. Színyomásra, maratásra egyaránt alkalmasak. A *paragranát R (By)* diazotált p-nitranilinnal kapcsolható, valamivel kékesebb árnyalatú, mint a régebbi



G jelzésű. Fény iránt nagyon tartós, a *diaminvalódibordeaux 6BS (C)*, mely jól maratható. Értékes éppen tartóssága miatt a *diphenylvalódibordeaux 3G ext. (G)*. A *diazóbrillánsskarlát BG ext. (By)* abban különbözik régebbi társától, hogy jobban oldódik, jobb és tartósabb. Rongalit C.-vel<sup>1</sup> nagyon jól maratható. A *rosanthrén AWL, GWL, LW és RWL ext. (I)* főleg jobb oldhatóságuk miatt nevezeteseek. Nagyon jó előidéző festékek.

A sárga és a narancsvörös festékek közül nevezeteseek: a *diazófény-sárga G (By)*, mely diazotálható és előidézővel<sup>2</sup> kapcsolva, fölötte tiszta sárga festést eredményez, mely mosás és fény iránt tartós. Színét fémsóoldatok nem változtatják. A *benzovalódiorange WS (By)*, a régebbi S jelzésűtől abban különbözik, hogy oldhatóbb és a színárnyalata határozottabb. Különösen árnyalatok előidézésére alkalmas. A *toluylenvalódiorange LX (By)*, tartósságával tűnik fel. A *parabrillánsorange G (By)*, nagyon élénk narancs árnyalatú, mely diazotált p-nitranilinnel kapcsolható. A *diaminázorange RR (C)*, szöveten diazotálható és  $\beta$ -naphthollal kapcsolva nagyon élénk, jól mosható, savval szemben ellentálló, narancsszínű festést eredményez. Éppen így diazotálható a *diazóbrillánsorange GR ext. (By)* is, mely  $\beta$ -naphthollal kapcsolva, tartós festék. Nagyon szapora festék. Rongalit C-tal, vagy ónsóval maratható.

A zöld festékek közül felemlítendő a *benzozöld FFG (By)*. Lényegesen élénkebb és sárgább zöld, mint a régi FF jelzésű. Egyenletes festék. Selyem és műselyem festésére is alkalmas. Rongalit C-vel, éppen úgy mint ónsóval, fehérre maratható. *Direktzöld FFG, FFB (L)*, élénk-kék, illetve sárgaárnyalatú zöld. A *diaminnitrazolzöld S (C)*. Élénk, mosható, könnyen maratható zöld festést létesít. A *parazöld S (By)*, a mely diazotált p-nitranilinnel kapcsolva a *parasötétzöld 3B (By)*-t létesíti. Ez utóbbi kékes árnyalatú zöld, mosás- és fénytálló. A *diazófényzöld BL (By)*; az első igazi diaminzöld. Diazotálható s előidézővel kapcsolva, nagyon jó zöld festék. Nem érzékeny a fény iránt. Gyapoton rongalit C-vel maratható.

A kék festékek közé tartoznak a *dianylvalódikék GL (M)*. Gyapotfesték, de selyem, félselyem festésére is alkalmas. Feltűnő rendkívüli állandósága a fény iránt. *Diphenylsötétkék R conc. (G)*, különösen sötét, savatálló tengerészkékszín előállítására alkalmas. Hydroszulfittal fehérre maratható. A *naphthaminkék 12B (K)*, zöldes árnyalatú kék festék. Nagyon egyenletesen fest. Hydroszulfittal maratható. A *brilliánsdianylkék R (M)*, élénkvöröses árnyalatú kék, ebben különbözik a régebbi 3G és 6G jelzésűtől. Szapora festék. Baritosfesték helyett is használhatják, ha egyébként tartósságot nem kívánnak tőle.

Az *osfanyltintakék FFK (Öst.)*, a festés után rézsulfátoldattal páczolandó, ezáltal fény és mosás iránt tartósabb lesz, árnyalata pedig zöldebb. A *polyphenyltiszta 3G conc. (G)*, zöldebb árnyalatú és élénkebb, mint a régebbi G jelzésű. Hydroszulfittal maratható. A *cupraminbrillánskék RB (K)*, a festés után rézsulfáttal páczolandó, ekkor nagyon tartós kékfesték, a nélkül, hogy a festés árnyalatát lényegesen változtatná. *Isaminkék 8B (C)*, élénkebb a 6B jelzésűnél. Erősen zöldárnyalatú. A *parakék 2BX (By)* és a *parafénykék 6B (By)*, diazotált p-nitranilinnel kapcsolva élénkvöröses árnyalatú kék festést létesít. A mosást és a fényt állja; könnyen maratható.

<sup>1</sup> Rongalit C = formaldehydnátronsulfoxylát.

<sup>2</sup> Pl.  $\beta$ -naphtol, phenyléndiamin, naphtilamin stb.



A *diazanylkék BB (M)*, a gyapotszöveten diazotálendő és azután  $\beta$ -naphtollal kapcsolandó. Nagyon tartós festés, főleg jól bírja a mosást és a fényt. *Diaminogénkék 2RN (C)*, nagyon tartós tengerészkékszint ad. A *diazóindigókék 4GL ext. (By)*, diazotálás után előidézéssel átfestve, zöldesárnyalatú kéket létesít, mely tartósság tekintetében felülmúlja a régebbi *3GL* jelzésűt. Selyemfestésre is alkalmas, fény iránt nem érzékeny, rongalit C-vel maratható.

A *brillánsbenzozalódi-ibolya 5RH és 2BH (By)*, (Brillantbenzoecht-violet) benzidinfestékek, nagyon tiszta, vörösesárnyalatú ibolya. A festék nem érzékeny fény iránt, rongalit C-vel maratható. A *brillánsbenzozalódi-ibolya 4BL (By)*, az előbbtől csak abban különbözik, hogy kékesárnyalatú ibolyát eredményez. *Benzo-ibolya O (By)*, benzidinfesték, nagyon élénk ibolyára fest. Szöveten diazotálható  $\beta$ -naphtollal kapcsolva szép tengerészkék árnyalatú. A *paraibolya 3BL (By)*, szintén kapcsolható, még pedig diazotált p-nitranilinnel, ekkor nagyon szép kék árnyalatú ibolyát létesít. E festés a mosást nagyon jól elbírja. A fény iránt állandó. *Benzobronz GC (By)*, főleg divatszín előállítására szolgál. A festés után chromfluoriddal páczolandó. A festék maratható. *Naphtaminbarna 4G ext. (K)*, tiszta sárgaárnyalatú barna, melyet főleg gyapotfestésre alkalmaznak. Könnyen oldódik, a fény és a lúg hatását jól bírja. A *benzobarna 2GC (By)*, szintén gyapotfesték. Diazotált p-nitranilinnel kapcsolva tüzesvörös barna színű. Mosható. Rongalit C-vel maratható. A *parafénybarna GR (By)*, szintén diazotált p-nitranilinnel kapcsolandó. Ekkor erőteljes barna árnyalatú festék.

A *paranolbarna SR ext. (L)* szóda-glaubersós festőfürdőt kíván, s ezután diazotált p-nitranilinnel kapcsolandó. Ide tartozik még az *azogénbarna GR, RR, B, (B)*, melyek épp úgy festenek, mint az előbbiek. A *paraforbarna SK (M)* szintén diazotált p-nitranilinkapcsolást kíván. Mosással, szappannal, fénnyel szemben tartós, olajbarna színeződést létesít.

A fekete festékek közül kiemelendő a *columbiavalódifekete R ext. és F ext. (A)* gyapotfestékek. Az *R* jelzésű inkább barnás árnyalatra fest, a *F* pedig ibolyára. Diazotált p-nitranilinnel kapcsolható, ekkor olivbarna árnyalatot vesz fel. *Hessenifekete G (L)*, szürke árnyalat előállítására is alkalmas. A *diaminvalódifekete C conc. és CB conc. (C)* különösen szapora festékek. A festés után formaldehiddel páczolandó, mikor is tartóssága tetemesen emelkedik. A *formalvalódifekete G conc., B conc., R conc. (G)* nagyon tartós a fényen. Formaldehydpáczot kíván a festés után. *Félgyapjúbrillánsfekete B és T (B)* egy speciális festék félgyapjúra. A *naphtaminfekete KS (K)* és *polyphenylkékfekete B (G)* diazotálható és előidézhető festékek.

## II. Savasfürdőben festő azófestékek.

E csoport tagjai savas (kénsavas) fürdőt kívánnak, éppen azért főleg gyapjúfestésre alkalmasak.

A *tartrazin SE (By)* nagyon szapora, tartós festést eredményez. Egyenletesebben fest, mint a régi jelzésűek. A *hydrazinsárga LE3G, LEG, LER, L3G (O)*, nagyon szép zöldárnyalatú sárgára fest. Tartósságuk nagyon jó. Igen alkalmas divatszínnek előállítására. *Kallózásisárga R (A)* (Walkgelb), vörös árnyalatú sárga. A kallózást jól elbírja. Vigonreux-festésre is alkalmas. A *brillánspalatinvörös R (B)* erősen élénk vörös. Mint a cochenill helyettesítője szerepel a *valódi savcochenill L (Ry)*, melynek tartóssága a fényen nagy. A *valódi savvörös RH (H)* egyike a legtartósabb savvörösnek. Chrommal páczolt gyapjúra is alkalmas. Nagyon egyenletesen fest a *brillánslanafuchsin*



*BB, GG (C)*. Árnyalata kékes. Kevert színek előállítására is alkalmas. *Guinea-vörös SDR és SDG (A)*, főleg divatszínnek előállítására alkalmasak. Ugyancsak idetartozik a *Guinea valódi vörös 2R (A)*, melynek tartóssága kiváló.

Egyenletesen fest a *valódi cyaninzöld G és R (D)* továbbá a *valódi gyapjüzöld CB (K)* is.

A kék festékek közé tartozik az *amidókék BA (M)*, mely rendkívül egyenletesen fest. Különösen női divatszínnek előállítására alkalmas. *Tolylkék GR ext. 5R ext. (M)* tengerészkék színre fest. Dörzsölést, carbonizálást jól elbirja. *Acidolkék B, GB, R (L)*, nagyon jó cyalizáló festékek. *Valódi gyapjúkék V (Oest)*. Tartós festék. *Lanacylkék BN, RN, (C)*. A régebbi jelzésűektől abban különbözik, hogy élénkebb. *Valódi tengerészkék G és B (C)*, mosással, fénynyel, alkáliakkal szemben tartós, szőnyegfonalak festésére különösen alkalmas. A *valódi savtengerészkék HBB (B)*, valamint a *valódi cyanintengerészkék B és R (D)* és *valódi cyaninsötétkek (D)* tartós festékek, a gyapotot nem festik s így hatások elérésére is jónak bizonyultak.

Az *azóvalódikék B, BD, BR conc. (C)* tartósság tekintetében felülmulja a régebbi jelzésű társait. Különösen női ruhák, kalapok festésére alkalmas. A *sulfoncyanin 5RT ext. és GRT ext. (By)* főleg erősebb festőképességükkel tűnnek ki.

Az ibolyafesték közé sorolandó az *azóvalódi-ibolya 2R (C)*, mely kiválóan tartós; kalapfestésre is kitünő.

A *valódi cyaninbarna G és R (D)* fölötté egyenletesen fedő festékek

A *naphtylaminfekete F és FS (By)* gyapotot nem fest s így hatás keltésre alkalmas. *Osfanolfekete B (Öst.)*, főleg kötőfonalak festésére alkalmas. Egyenletesen festenek az *amidoazófekete B és T (M)* és a *guinea-fekete 3BX ext. (A)*. Az *anthracyaninszürke GL (A)* főleg tartóssága miatt fontos. A gyapjúselyemfestésnél visz szerepet a *selyemgyapjufekete 3B és T (M)*, a mennyiben mint a selymet, mint a gyapjút, egyenletesen festi. A *gyapjú-marathatófekete T (M)*, (Wollätzschwarz) hidrosulfit NF-tal jól maratható.

### III. Chromozandó azófestékek.

Ide sorolandók azok az azófestékek, a melyek vagy a festés alatt, vagy a festés után chrompáczot kívánnak.

Ilyenek első sorban a salicylsavazófestékek közé tartozó *eriochromsárga K conc., S ext. (G)*, továbbá a *metachromsárga RA (A)*. Ez utóbbi zöldes árnyalatú festést ad. Copsfestésre is nagyon alkalmas.

A *chromvalódibordó A (A)*, főleg tartósság tekintetében mulja felül régebbi jelzésű társait. A *chrombrillánsscharlach GD i/T (By)* főleg gyapot színnyomásnál tesz kiváló szolgálatot, eczetsavas chrommal páczolt, de nem olajozott gyapot szövetet, alizarinhoz hasonló színre fest.

*Chromorange GR (By)* nagyon tartós festést létesít. A páczolás után, színe kissé elmosódottabb lesz.

Az *eriochromzöld SOR, PB (G)* kiválóan tartós a fény iránt, a kallózást is jól elbirja.

A kék festékek közül kiemelendő a *salicinindigókék RKL és 2R (K)* és *monochromkék R, 5R, (By)*. Mindkét festék állja a fényt. Jól elbirja a mosást és a chlorhatást a *chromoxankék SD (By)*.

A *chromvalódibolya R (A)*, *oxychromibolya Bo, Ro (O)*, *chromoxanibolya 5B (By)*, továbbá a *chromoxanibolya BD, RD, 5BD (By)*. Nagyon tartós ibolyaszínre festenek.



A *palatinchrombarna* GG, WNR, (B) fölötté értékes barna festék. A *monochrombarna* T (By), a *savanthracénbarna* P (By) és a *chromvörösesbarna* 3RD i/T (By) hasonlóképpen tartósan festenek.

A fekete festékek ezek: *Valódi páczfekete* B, T (M), *savchromfekete* N (By), *Ostfachromkékesfekete* B (Öst.), rendkívül egyenletesen fest *ostfachromszürke* EG (Öst.), *salicinfekete* PB (K), *antrachromfekete* PFF, PFBB (L), *metachromkékesfekete* 2B (A), *anthracénkékesfekete* BG (C), *chromszínyomásra alkalmas fekete* B i/P, BB i/P (By). (Chromdruckschwarz.)

#### IV. A lakk azófestékek.

*Tartós-sárga* R i/T, R ext. i/St. (A) fényen nagyon tartós, de még ennél is jobb a *tartós-sárga* 4R, i/T, 4R ext. i/St. (A), ez utóbbi mészszel szemben tartós. *Valódi orange* R (B), élénk festék, különösen tapetanyomásra alkalmas. Nagyon jól mázolható. Az *állandó-vörös* 4R i/T, 4R ext. i/St. (A), tartós a fényen, a mész hatását jól elbirja, alkoholban és olajban nem oldódik. A *heliovalódicarmin* CL (By) főleg tapetára alkalmas. Élénk vörös.

#### V. Rostokon készített azófesték.

Ide egy festéket létesítő anyag tartozik, nevezetesen a *nitroanisidin* A (A), a melyet p-naphtollal kell előidézni.

### A tej és tejtermékek vizsgálata és megítélése.

Irta: Dr. 'Sigmond Elek.

Ezen a czimen a Magyar Chemikusok Egyesülete figyelmet érdemlő, több előadást gyűjtött össze egy füzetben. Mindenekelőtt örömmel üdvözlünk minden olyan mozgalmat, a mely az élelmiszerellenőrzés nálunk még fejletlen intézményét bármely tekintetben előmozdítani igyekszik. Az egyesület titkára előszavában rámutat arra, hogy az élelmiszertörvényellenőrzés szervezésének előkészítő munkájában az egyesület a maga eszközeivel hozzájárulni óhajt és e végből nemcsak lapjával, hanem szakelőadások rendezésével és az érdekesebb előadások sorozatos kiadásával szándékozik e közérdekű mozgalmat elősegíteni. A cél és a szándék jó, de azt, hogy a választott mód a választott czélnek megfelelő-e, nem hiszem.

A 98 nyomtatott oldalra terjedő füzet öt előadás tárgyát öleli fel, és a függelékben az 1895:XLVI. t.-cz. végrehajtásával kapcsolatos néhány fontosabb földművelésügyi miniszteri rendeletet és intézkedést tartalmaz. Az első előadásban Dr. Köerfer István Magyarország tejgazdaságának a tej és tejtermékek termelésére és forgalmára vonatkozó fejlődését és jelenlegi állapotát ismerteti. Dr. Bé m László a tej vizsgálata és megítélése című előadásában a tej vizsgálatára vonatkozó fizikai, kémiai és biológiai eljárásokat, a tejhibák, a forralt tej és konzerváló anyagok felismerésére szolgáló módszereket és a tejhamisítások megítélésekor figyelmet érdemlő alapelveket ismerteti. Dr. G a r a Rezső előadásában a fontosabb tejkészítmények, ú. m. pasztörözött, sűrített tej, tejpor és erjesztett tejárúk, továbbá a tejtermékek közül a tejszín, tejföl és tehéntúró megítélésének alapjául szolgáló vizsgálatokat foglalja össze. Dr. F o d o r Kálmán a lipitói túró vizsgálata és megítélése cz. előadásában e hazai különlegességünk előállítását és készítési körülményeit ismerteti.



ményeit, hamisítási módozatait, és az e téren elharapódzott hamisítások megszorítását czélzó javaslatokat foglalja össze. Végre Dr. Steinecker Ferencz az 1895: XLVI. t.-cz. és végrehajtására szolgáló miniszteri rendeleteknek az ellenőrzési szemlére, mintavétel foganatosítására és módjára vonatkozó fontosabb jogi és közigazgatási szempontokat, a törvény és a rendeletek néhány tévesen értelmezett intézkedésének valódi jelentőségét, a kihágási eljárásokban gyakrabban elkövetett hibákat, és a végrehajtási rendeletben a tej összetételére vonatkozó határszámok sokszor még szakemberek részéről is tévesen értelmezett valódi értékét világítja meg. Ez előadásnak kiegészítésére szolgálnak a függelékben összefoglalt miniszteri rendeletek és egyéb intézkedések.

A midenesetre közérdekű előadássorozat szakszerű birálatába itt nem bocsájtkozom. Az előadónak ismert szaktudása és a gyakorlati életben szerzett jártassága mindenesetre a füzet tartalmának érdekességet kölcsönöz. Az előadások nagyrészenek tárgya azonban olyan természetű, hogy szakszerű megvitatást követel. Ezt pedig ismertetés, vagy birálat keretében megoldani nem lehet. Az ilyen előadásokat olyan helyen czélszerű megtartani, a hol az érdekelt szakkörök is képviselve vannak és nem célhoz vezető, és különösen az élelmiszerchemikusok hazai érdekeit nem szolgálja, ha az amúgy is kis számú szakembereinket és az ezek közreműködésében rejlő erőket szétforgácsoljuk. Lehet, hogy a Magyar Chemikusok Egyesülete belátva ezt, éppen azért adta ki külön füzetben az érdekes előadási sorozatot, és kétségtelen, hogy ennek tárgya sok tanulságos dolgot tartalmaz, de gyakorlati útmutatónak nem minősíthetem, a minthogy az egyes előadásokban foglalt tárgyalásnak módja is inkább ismertetés és fejtegetés, mint gyakorlati útmutatás. Valószínű, hogy ha az egyes előadókat nem ismertető előadásra, hanem gyakorlati útmutatás megírására kéri fel, mely az élelmiszerchemikusok, hatósági orvosok és az élelmiszerellenőrzés végrehajtásával megbízott hatóságok használatára legyen szánva, akkor a füzet tartalma, tárgybeosztása és tárgyalási módja a jelenlegitől teljesen különböző lett volna.

## Erjedéssel kapcsolatos termékek és jelenségek.

Rovatvezető: *Osztróvszky Antal.*

**Az acetonnal előlt élesztősejtek erjesztő tulajdonságainak megváltozása.** Herzog R. O. és Saladin O. A szerzők hasonló erjesztő erejű élő és acetonélesztő hatását és reakciósebességét tanulmányozták különböző czukorfajtákra. Kísérleteikből kitűnt, hogy az élő és az acetonnal megölt élesztő erjesztő hatása egyes czukorfajtákkal szemben lényeges különbségeket mutat. Az élő sejt a dextrózt leggyorsabban, a levulózt lassabban, a mannózt már csak fele olyan gyorsan erjeszti, mint a dextrózt. Az acetonélesztő leggyorsabban a levulózt, lassabban a dextrózt, leglassabban a mannózt erjeszti. A szerzők szerint vagy a sejtfal áteresztőképessége, vagy maga a zimáz változik az aceton hatására. Lehetséges — és ez a legvalószínűbb, — hogy az acetón az élesztőből oly anyagot von ki, mely a czukrok, főképpen a dextróz erjesztésénél lényeges szerepet visz.

(*Zeitschr. für physiolog. Chemie*, 1911, 73, 263.)



**Az alkoholos erjedés mechanizmusához.** Lebedeff A. A szerző régebbi kísérleteivel megállapította, hogy alkoholos erjedésnél, egy cukor-foszforsavéter keletkezik.

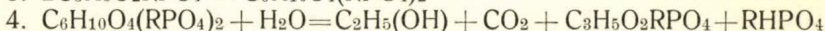
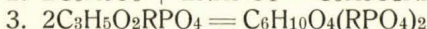
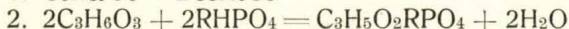
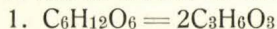
Ha 5%-os dioxyaceton-oldatot sajtolt élesztőlével erjesztett, az éppen úgy elerjedt, mint a nádcukor.

Sikerült a szerzőnek ebben az esetben a foszforsavdioxyaceton-vegyületet az erjedő folyadékból elkülöníteni, s úgy általánosságban megállapítani, hogy az észter bármily cukorféleségnél az erjedés kezdetén keletkezik.

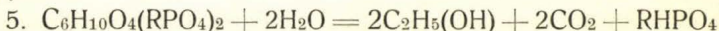
Szerinte a hexózok előbb triózzokká alakulnak, majd foszforsavval vegyülve egyidejűleg a dioxyacetonfoszforsav észter hexózfoszforsavvá kondenzálódik. Az észter pedig alkohol és széndioxid keletkezése közben hidrolizálódik.

Az első része e vegyfolyamatnak: az észter hidrolizise, mérhető idő alatt megy végbe, a második része: a hexóz bomlása az alkoholáz közvetítésével (valószínűleg akrozzá) nagyon gyorsan történik, s így a közbeeső termékeket csak úgy állapíthatnók meg, ha czélszerű negatív katalizátorokkal késleltetnők a reakciót.

A szerző szerint az alkoholos erjedés így megy végbe:



avagy:



(Annales de l'Institut Pasteur, 1911, 25, 847)

## Anorganikus chemia.

Rovatvezető: Szinyei Merse Zsigmond.

**A kénessav vizes oldatának elektrolites oxidációjáról.** Fischer A. és Delmarcel G. Szerzők pontosan tanulmányozták ennek az oxidáció-nak feltételeit különös tekintettel az ipari alkalmazhatóságra. Anódul platina-hálöhengert (agyagdiafragma körül), katódul platinaspirálist alkalmaztak; az anód felülete  $140=150 \text{ cm}^2$ , a katódé  $\frac{1}{10} \text{ cm}^2$  volt; az anódtérben  $100 \text{ cm}^3$ , a katódtérben  $40 \text{ cm}^3$  elektrolitot használtak. A katódfolyadék  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , az anódfolyadék egy 1—5%-os vizes  $\text{SO}_2$  oldat volt; áramerősség rendszeren 1, kivételesen 2 Amp. Szerzők azt találták, hogy katalizáló sók használata fölösleges, mert a platinaelektrodok maguk katalizátorok. Az oxidációsebesség és az áramkihasználás jobb, ha az anódfolyadék koncentrációja kisebb és rosszabb, ha az utóbbi nagyobb. Meghatározott idő múlva az áramerősség hirtelen csökken és ugyanakkor az anódon oxigén fejlődik.

(Bull. Soc. Chim. Belgique, 24, 236—37.)

**Az aluminiumamalgám oxidációjáról.** Jourdain Roger P. Ha az aluminiumamalgám nedves levegőn oxidálódik, vizen kívül széndioxidot és oxigént is vesz fel. A keletkezett vegyület közönséges hőmérsékleten meglehetősen állandó és léghíjjas térben, hidegen, csak tökéletlenül és nagyon lassan veszíti el a felvett gázokat,  $110^\circ$ -on azonban gyorsan,  $160^\circ$ -on pedig



pillanatszerűleg. Ha a vegyületből egyszer már magasabb hőmérsékleten elvontuk a gázokat, hidegen azokat többé nem sűríti meg. Valószínű, hogy ebben az esetben egy aluminiumcarbonát és aluminiumperoxyd-keverékkel van dolgunk. Száraz állapotban levegő, oxigén és perioxid nem hat az aluminiumamalgámra, csak víz jelenlétében. Utóbbi az aluminiumamalgámot léghijjas térben, oxigén jelenléte nélkül gyorsan oxidálja és hidrogén fejlődik; ha azonban oxigén is van jelen, akkor az oxidációt majdnem kizárólag az oxigén elnyelése idézi elő. (C. r. d. l'Acad. des sciences, **150**, 1602—4.)

**Feketefoszfór néven ismeretes termék összetételéről.** Gernez D. A Thénard által 1812-ben fölfedezett és később Blondlot által tanulmányozott feketefoszfór, szerző kísérleteinek alapján nem bizonyult foszfor- és higanytartalmú vegyületnek. Ugyanis az olvadt foszfor a közönséges higany szintelen oldattá változtatja. Ha a telített, vagy túltelített oldatot lehűtjük, alacsony hőmérsékleten is szintelen marad; ha azonban a foszfor megszilárdul, akkor a higany kiválik és a foszfort koromfeketére festi. Minthogy a higany ebben a tömegben fölötte finomul eloszlott állapotban van, ha a foszfort ismét megolvasztjuk, újból szintelen higanyoldatot kapunk. Sokkal feltűnőbbben és gyorsabban észlelhető ez a tünet, ha nem közönséges, hanem finoman eloszlott higanyt alkalmazunk, a melyet pl. akkor kapunk, ha higanyt foszforral redukálunk. Ekkor a foszfor sokkal könnyebben oldja a higanyt. (C. r. d. l'Acad. des sciences, **151**, 12—16.)

**Léghijas térben végzett thermitreakciók.** Weston Frank E. és Russel Ellis H. Fémporok és oxidok között közönséges nyomás alatt hevesen lejátszódó hatások léghijas térben csak lassan, vagy csak részben mennek végbe. Így pl. ha aluminiumpor és nátriumperoxid elegyére szabad levegőn vizet cseppentünk, robbanásszerűleg megy végbe a reakció; ellenben abszolút vákuumban ez az elegy minden változás nélkül vesz fel nedvességet. Alacsony nyomás alatt a fentemlített keverék nyugodtan elég. (Legjobb arány:  $4\text{Al}$ -ra  $3\text{Na}_2\text{O}_2$ ). Egyenlő mennyiségű Mg és kovásvav keveréke (aluminiummal és nátriumperoxiddal meggyújtva) oly terméket ad, melyben fémes magnézium és nem redukált szilíciumdioxid mellett, két vagy több magnézium-szilicid, szabad szilícium, magnéziumoxid és valószínűleg szilíciummonoxid van. Sósav hatására hidrogén keletkezik, mely a hozzáelegyedett kevés hidrogén-szilicid miatt magától meggyúl. (Chem. News, **102**, 160—62.)

**Szénnel végzett vasoxid-redukcióról.** Charpy G. és Bonnerot S. Szerzők ferrioxidot és előzőleg gondosan megtisztított s vákuumban  $1000^0$ -on kihevített grafitot sajtoltak össze és ezt a tömeget elektromos kemenczében  $950^0$ -ig hevítették, mialatt gondoskodtak arról, hogy a hevített anyag állandóan egyforma vákuumban legyen. Megállapították, hogy a reakció sebessége állandóan és gyorsan csökken a nyomással együtt s körülbelül  $1/1000$  mm. higanyoszlop-nyomás alatt, körülbelül zerussal egyenlő. Szerzők ebből azt következtetik, hogy a szilárd szén a vasoxidot legalább is  $950^0$ -ig nem redukálja, míg ma általában az a nézet uralkodik, hogy a redukció már  $450^0$ -on megkezdődik. (C. r. d. l'Acad. des sciences, **151**, 644—45.)

**A kolloidréz újabb keletkezési módjáról.** Rassenfosse André. Ha száraz rézszulfátot tömény  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban oldunk és az oldat fölé óvatosan alkoholt rétegezzünk, a folyadékok érintkezési felületén először ibolyásszínű



gyűrű keletkezik, mely lassan megbarnul. A barna folyadék kolloid rézoldatnak bizonyult. Alkohol helyett használhatunk ugyanilyen eredménnyel methylalkoholt, étert, acetont, ecetsavat és chloroformot. Hasonló jelenséget észlelünk, ha száraz rézszulfátot víztől mentes foszforsavban oldunk és az oldathoz valamilyen organikus anyagot teszünk.

(*Bull. Acad. roy. Belgique*, **1910**, 738—41.)

**Egy kénégető kemenczében talált kristályos arzénsulfátról.** Steel Thomas. Steel F. W. egy kénégető kemence oldalcsöveiben fölfedezett fehér kristályokról megállapította szerző, hogy azok tiszta arzénsulfátból állnak, kevés, véletlenül odakerült homokkal keverve. A sulfát gyöngyházfényű pelyhek alakjában szublimált egy japáni ként égető kemence vasoldalcsöveiben. A kén átlag 0.005% As-t tartalmazott. A kristályok nedvszívók, vizes oldatuk erősen savanyú, ugyanis hidrolízis következtében arzénessav meg kénsav keletkezik. Forrón telített oldatból lehüléskor arzénessav-kristályok válnak ki. Ha beolvasztott üvegcsőben hevítjük, szintén bomlik, t. i. arzénessav és kénsav keletkezik. (*Journ. Soc. Chem. Ind.*, **29**, 1142.)

**Mi az oka annak, hogy a nátrium és a kálium különbözőképpen viselkednek vízzel szemben.** Banerjee Manindranath. Ismeretes, hogy a fémes kálium erősebben bontja a vizet, mint a fémes nátrium. Ha fémes nátriumot dobunk vízbe, golyóformát ölt és gyorsan ide-oda futkos a víz felületén; a káliumnál ezt nem tapasztaljuk; továbbá a nátriumnál csak akkor észlelünk sárga lángot, ha a fémgolyó mozgását megakadályozzuk, míg a káliumnál a fejlődött hidrogén mindjárt meggyúl és ibolyakék lánggal ég. A szerző szerint a különböző viselkedés oka abban rejlik, hogy a káliumnak sokkal nagyobb sűrűségű és nagyobb molekulatérfogatú lévén a gőze, nehezebben mozog és így a fejlődött hő nem oszlik annyira el, tehát a hidrogén hamarosan fölhevül a gyulás-hőmérsékletre. A nátriumnál ellenben a kicsi sűrűségű és kis molekulatérfogatú gőzt a fejlődött hidrogén sebes mozgásban tartja, úgy hogy a fejlődő hő nagyon eloszlik és a hidrogén nem gyúlhat meg. (*Chem. News*, **102**, 319—20.)

**A rádium hatása az ammóniára.** Perman E. Philip. Szerző 5 mg. tiszta rádiumbromidot használt a kísérlethez, melyet manométerrel ellátott üveghengerbe tett. A hengert azután ammóniagázzal töltötte meg közönséges nyomás alatt és leforrasztotta. Az első időszakban a hengerben uralkodó nyomás egy keveset csökkent, de azután, körülbelül 5 hét múlva fokozatosan növekedett. A kezdetben észlelt nyomáscsökkenés onnan származott, hogy a hengerben visszamaradt kismennyiségű levegő oxigénje a rádium által felbontott ammónia hidrogénjével vízzé egyesült. Az ammónia elbontásának pontos megfigyelése nem volt lehetséges; szerző azt találta, hogy 5 mg.  $\text{RaBr}_2$  körülbelül 0.01 mg.  $\text{NH}_3$ -t bont el naponta.

(*Journ. Chem. Soc. London*, **99**, 132—35.)

**A bór tulajdonságai és előállítása.** Weintraub E. A szerző kétféle módszert használ a bór előállítására. Az első azon alapszik, hogy a bórsavanhydridet magas hőfokon magnéziummal redukálja. Bizonyos körülmények között *bórsuboxid* ( $\text{B}_2\text{O}$ ) is keletkezik. A bór tisztátalanságait (bórsuboxid, vagy -nitrid, magnéziumborid) úgy távolítja el, hogy a terméket körülbelül a bór olvadási pontjáig hevíti. Ezen a hőmérsékleten a fentemlített



vegyületek bomlanak, a magnézium és a nitrogén eltávoznak, míg az oxigén bórtioxidot létesít. A második módszer szerint a szerző bórttrichloridot bont meg hidrogénnel, vörösizzáson. A reakciót különféle módon végezhetjük; bőr- vagy rézelektrodok között létesített elektromos fényívvel, vízűtés mellett  $\text{BCl}_3$  és hidrogén-légkörben, vagy úgy, hogy sötétvörös izzásig hevített grafitcsövön hajtjuk át a bórttrichlorid és a hidrogén elegyét. A hőmérsékletet úgy szabályozzuk, hogy a bőr és a grafit ne hasson egymásra.  $\text{BCl}_3$ -ot úgy állíthatunk elő, hogy chlorgázt hajtunk át bórcarbid felett, melyet  $\text{B}_2\text{O}_3$  és szén keverékéből állítunk elő elektromos kemenczében. A tiszta bőr fekete színű, alakatlan, kagylós törésű, nagyon kemény anyag. Olvadáspontja  $2500^\circ\text{C}$  körül van. A bőr gőztenziója már  $1200^\circ\text{C}$ -on meglehetősen nagy, de azért mind a levegőn, mind pedig vákuumban megolvasztható. Érdekes a bőrnek az elektromos árammal szemben tanúsított viselkedése. Hidegben a bőr nagyon rossz vezető, ellenállása körülbelül  $10^{12}$ -szer nagyobb, mint a rézé. A hőmérséklet emelkedésével a vezetőképesség gyorsan nő, úgy hogy a szobahőmérséklet és  $400^\circ\text{C}$  között a specifikus ellenállás  $2 \times 10^6:1$  arányban csökken. Szobahőmérsékleten  $16^\circ\text{C}$  hőemelkedésnél az ellenállás a felére csökken. Szerző részletesen tárgyalja a bőr technikai felhasználhatóságát. A hőmérsékleti különbségekkel szemben tanúsított nagy érzékenysége miatt thermométeres készülékek, thermoregulátorok stb. készítésére nagyon alkalmas lenne.

(*Journ. of Ind. and Eugin. Chem.*, **3**, 299–301.)

**Nikkelszivacs előállítása nikkelvegyületekből.** Lord Wilson H. Ha nikkelsók oldatát fölös ammóniával főzzük, akkor a nikkelt kristályos csapadék alakjában leválik; ugyanezt érhetjük el hydrazinhydrát alkalmazásával is. A szüredék azonban mindkét esetben tartalmaz még nikkelt. Ha ellenben az ammóniás leválasztás szüredékét főzzük hydrazinhydráttal, akkor abból az összes nikkelt leválik.

(*The Analyst*, **36**, 539–40.)

**Folyós oxigén elpárologatása útján előállított szilárd oxigén.** Dewar James. Folyós hidrogént és nitrogént könnyen megfagyaszthatunk az által, hogy a keletkező gőzöket, légszivattyúval folytonosan eltávolítjuk, de a folyós oxigénnel ez nem sikerül, minek valószínűleg, egyrészt a szilárd oxigén nagyon alacsony gőztenziója, másrészt meg az elégtelen hőszigetelés az oka. Ha azonban a folyós oxigént olyan folyós levegővel hűtött vákuum-edénybe tesszük, melyet összekötünk egy másik kihevített kókuszdiószenet tartalmazó vákuumcsővel, melyből a levegőt higanyos légszivattyúval eltávolítottuk és azután szintén folyós levegővel vesszük körül, akkor a kókuszszén oly gyorsan sűríti meg az oxigéngőzöket, hogy a másik edényben levő folyós oxigén megfagy.

(*Proc. Royal Soc. London. Seria A.* **85**, 589–97.)

**Új elem fölfedezése, a mely valószínűleg a platinacsoportoz tartozik.** French Andrew Gordon. Egy British Columbia-ban levő platinabányában új elemet, „canadium“-ot fedeztek fel, mely az elemek periódusos rendszerében valószínűleg a Ru és Mo között levő űrt fogja betölteni. A fehérfényű fém kristályos szemcsékben vagy pálczikákban természetesen fordul elő; kékes színű lemezek alakjában is találják, melyek talán az Os-mal alkotott ötvözetből állnak. A canadium sokkal lágyabb, mint a platina-fémek és már az ezüst olvadáspontjánál alacsonyabb hőfokon megolvad. Vízgőz és oxidáló láng nem hatnak rá, sósavban, salétromsavban feloldódik. A salétromsavas oldatból  $\text{NaCl}$ , vagy  $\text{KJ}$  nem választ le semmit.



Híg, savanyú oldata az ezüstével szemben elektronegatív; nedves  $\text{H}_2\text{S}$ , kénalkália és jóddoldat nem változtatják. (Chem. News, 104, 283.)

**A neon diffúziójáról, forró kvarczon keresztül.** Richardson O. W. és Ditto R. C. Szerzők észlelték, hogy a neon körülbelül  $1000^\circ\text{C}$ -ra felhevített kvarczcsöveken átdiffundál; a diffúzió állandója kisebb, mint a héliumé. Valószínű, hogy az argon is átdiffundál kis mértékben forró kvarczcsöveken. Lehetséges volna egy oly eljárásnak kidolgozása, hogy a levegő hélium- és neontartalmát ez utóbbiaknak főntebb említett diffundáló sajátsága alapján határoznák meg. (Philos. Magazine, 22, 704–6.)

**A konyhasó kristályformájának változása az oldószer szerint.** Ismeretes, hogy a kősó carbamidtartamú oldatból oktaéderes alakban válik ki. Minthogy minden test olyan alakot igyekszik ölteni, a melyben felületi feszültsége a legkisebb, az anyag abban a kristályalakban válik ki az oldatból, a melyben legkisebb felületi feszültség nyilvánulhat. E szerint a kősnál egyszer a koczka, egyszer meg az oktaéder alakban legkisebb a feszültség. Ebből a felfogásból az következik, hogy a koczka és az oktaéder oldhatósága is különböző, t. i. a nagyobb felületi feszültségű alak mindig az oldhatóbb. A kősó esetében, carbamid távollétében az az oktaéder, carbamid jelenlétében a koczka az oldhatóbb. E végkövetkeztetés helyességét szerző az oldási sebességek mérésével bizonyítja be.

(Centralblatt f. Min. u. Geol. 1910, 498–99.)

**A higanygőz hatásairól.** Bolton Werner. Egy báryumamalgámot tartalmazó és gummidugóval elzárt kémcsőben, a szerző a gummidugó alsó szélén hosszabb idő múlva fekete gyűrűt észlelt, melyet vizsgálatai szerint szén létesített. Magasabb hőmérsékleten ( $100^\circ$ ) a gyűrűkeletkezés már néhány óra alatt bekövetkezett, különösen ha kén is volt jelen. Hasonló jelenség észlelhető a többi amalgámoknál is. Ezt a kénesőnek, illetőleg a kéneső gőzének tulajdoníthatjuk. A kénesőgőz kaucsukhoz hasonlóan bontja a chloroformot, a tetrachlormethánt, széndiszulfidot, a széndioxidot és a hidrogén-szulfidot is; szén-, illetőleg kénkiválással abban az esetben, ha kevés nedvesség is van jelen. A kivált szénrétegben, mikroszkóp alatt kicsiny, víztiszta kristályok mutatkoztak, valószínűleg gyémántok. Valószínű, hogy ennek a bontó hatásnak köszönheti a kénesőgőz baktériumölő sajátságát is. A nem növényi eredetű grafit és gyémánt is talán úgy keletkezhetett, hogy különféle fémgőzök hatottak széndioxidra. (Zeitschr. f. Elektrochem. 16, 667–68.)

## Gyógyszerészeti chemia.

Rovatvezető: Széll László.

**A terpentinelaj elemzése.** F. W. Richardson és J. E. F. Whifagher. Hivatkozva az Armstrong-féle módszernek Richardson és Bowen által annak idején végrehajtott kipróbálására, szerzők e dolgozatnak Coste részéről (The Analyst, 35., 112.) megjelent bírálatát visszautasítják. Coste eltérő eredményeit annak tulajdonítják, hogy ő nyilván borneoi petróleummal dolgozott, melyben bőven vannak aromás szénhidrogének. Armstrong eljárásának Morell ajánlotta módosítása sem vezetett eredményhez. Ellenben a terpentinelajhoz elegyített petróleum-készítmények kimutatására az Armstrong-féle eljárás használható. (Journ. Soc. Chem. Ind., 30., 115–17.)



## Kiadványaink könnyebb megszerzése ügyében.

Társulatunk választmánya kiadványaink megszerzésének könnyítésére 1905. évi márczius hó 15-ikén tartott ülésén pénzügyi bizottságának javaslatára megengedte, hogy kiadványainkat *rendesen fizető* tagtársainknak *részletfizetésre* is adhassuk.

A nyújtandó hitel maximuma 100, a havi részletek minimuma 3 koronában állapított meg. E szerint, a ki az egész 100 korona hitelt felhasználja, az első hónapban 4, azután 32 hónapon át 3—3 koronát fizet.

Nagyobb rendelés esetén a 100 koronát meghaladó összeg mint első részlet a munkák átvételekor fizetendő.

Minden tag, ki ezt a kedvezményt használni óhajtja, tartozásáról kötelezvényt állít ki, mely a titkárságnál kapható.

Alábbiakban közöljük megrendelhető kiadványaink jegyzékét.

(A nagyobb számok a *boltt*, a kisebbek pedig a tagtársainknak szóló *leszállított* árakat jelentik.)

**Alföldy**, A meteorológiai műszerek és elemek. 28 ábrával és 9 táblával. 4.60—2 kor.

**Állattani közlemények**, 1902—1912. évfolyamonként 5—3 kor.

**Andorko**, Tárgymutató a Természettudományi Társulatfolyóiratához 1841-től 1904-ig. 3-2 kor.

**Aujeszy**, A baktériumok természetrajza. 289 rajzzal és 5 színes melléklettel. 24—18 kor.

**Bartal**, Szerves készítmények előállítása. 73 rajzzal és 3 színes kelme-mintalappal. 9—6 kor.

**Bereczki**, Gyümölcsészeti vázlatok. I., II. kötet, (III—IV. elfogyott) 6—3 kor.

**Berget**, Utazás a levegőben. 57 képpel. 3.50—2.50 kor.

— Léghajózás és repülés. 171 képpel. 8—6 kor.

— A földgömb és a légkör fizikája. 131 rajzzal és 14 színes térképpel. 8—6 kor.

**Botanikai közlemények**, 1902—1909. évfolyamonként 5—3 kor., 1910—1912. évf. 8—5 kor.

**Bozóky**, Az elektromos sugárzásokról. 0.50 kor.

**Buchböck**, Az ion-elmélet. 0.50 kor.

**Chemiai Folyóirat**, 1895—1912. évfolyamonként 10—6 kor.

**Csopey-Kuppis**, A viláfgorgalom. 131 rajzzal. 7—3 kor.

**Daday**, A magyarországi Myriopodák magánrajza. 3 táblával. 4—2 kor.

— A magyar állattani irodalom ismertetése 1880—1890-ig. 4—2 kor.

— Rovartani műszótár. 1.40—1 kor.

— A magyarországi tavak halainak természetes tápláléka. 62 ábrával. 6—3 kor.

**Darwin G. H.**, A tengerjárás és rokon tünemények naprendszerünkben. 52 rajzzal. 6—4 kor.

**Emlékkönyv**, a Természettudományi Társulat félszázados jubileumára. 157 rajz. 12—5 kor.

**Entz**, Tanulmányok a véglények köréből. I. kötet. 12—5 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. A legegyszerűbb állat. 12 ábrával. 0.50 kor.

— Az állati szervezet és élet alapvonalai. Az édesvízi hidra. 13 ábrával. 0.50 kor.

**Felletár-Jahn**, Törvénytörési kémia. 6—2 kor.

**Filarszky**, A charafélék. 20 ábra, 5 tábla rajzzal. 4—2 kor.

**Grabner**, Az állatok mechanikai műszerei. 315 rajzzal. 6—3 kor.

**Hartmann**, Az emberszabású majmok. 57 rajzzal. 4—2 kor.

**Hegyföky**, A májusi meteorológiai viszonyok Magyarországon. 5—3 kor.

**Hegyföky**, A szél iránya hazánkban. 18 rajzzal és 5 térképpel. 4—2 kor.

**Héjas**, A zivatarok Magyarországon. 4—2 kor.

**Heller**, Az időjárás. 31 rajzzal. 5—2 kor.

— A fizika története a XIX. században. 2 kötet. 19—12 kor.

**Herman**, Magyarország pókfaunája. 3 kötetben. 10 táblával (csak a II. és III. kötet kapható, 12—5 kor.-ért).

— A magyar halászat. 2 kötet. 300 rajzzal, 21 műlappal. 24—12 kor.

— A magyar ösfoglalkozások köréből. 61 rajzzal és 2 színes képpel. 1—0.50 kor.

— A magyar nép arca és jelleme. 14 táblával és 45 rajzzal. 5—4 kor.

**Hollós**, Magyarország földalatti gombái, szarvasgombaféléi. 5 tábla eredeti rajzzal és fényképpel, egy térképpel. 16—12 kor.

**Houzeau**, A csillagászat történelmi jellemvonásai. 5 rajzzal. 6—3 kor.

**Ilosvay**, A torjai bűdösbarlang. 2—1 kor.

— Bevezetés a szerves kemiába. I. Szénhidrogének. 19 rajzzal. 7—4 kor.

**Inkey**, Nagyág földtani és bányászati viszonyai. 23 rajzzal. 5—3 kor.

**Istvánffi**, Az ehető gombákról. 1 színes táblával. 1 korona.

**Kalecsinszky**, Naptól fölmelegedő sóstavak (Szováta meleg-forró sós tavai). 0.50 kor.

**Klug**, Az érzékszervek élettana. 93 rajzzal. 5—3 kor.

**Kohaut**, Magyarország szitakötőféléi. 3 táblával. 3—2 kor.

**Kosutány**, Magyarország dohányai. II., III. rész kapható 2—1 kor.

— Ungarns Tabaksorten. 1 kor.

— A mezőgazdasági kémiai technológia alapelvei. 81 rajzzal. 9—6 kor.

**Kurländer**, Földmágnességi mérések 1892/4. 3 táblával. 3—2 kor.

**Lampert**, Az édesvizek élete. 223 rajzzal és 12 táblával. 15—12 kor.

**Lengyel B.**, A kémia néhány fontosabb fogalmáról és törvényéről. 0.50 kor.

**Lubbock**, A virág, a termés és a levél. 122 rajzzal. 3—1 kor.

**Mágocsy-Dietz**, A növények táplálkozása tekintettel a gazdasági növényekre. 415 képpel. 18—12 kor.

**Magyar birodalom állatvilágának katalógusa**. Arthropodák. 35—20 kor.



- Nuricsán,** Útmutató a kémiai kísérletezésekben. II. kiad. 147 rajzzal. 6—4 kor.
- Pethő,** A pétervárad-i hegység krétaidőszaki faunája. 24 könyomatú táblával és több szövegközti ábrával. 30—20 kor.
- Petrovits,** Homoki szőlők telepítése és művelése. 12 rajzzal. 4—2 kor.
- Primics,** A Csetrás hegység geológiája. 9 rajzzal és térképpel. 3—1 kor.
- Pungur,** A magyarországi tücsökfélék. 6 tábla rajzzal. 5—3 kor.
- Ráth,** A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyvtárának katalógusa. (1900 végéig.) 4—3 kor.
- A Kir. Magy. Természettud. Társulat könyveinek első pótcímjegyzéke (1901—1911 végéig.) 2—1 kor.
- Rhorer,** Az elektromosság tanának haladásáról. 28 ábrával. 2 kor.
- Richard,** Oczeánografia. 1 arcképpel és 344 rajzzal. 14—10 kor.
- Róna,** A légnyomás a magyar birodalomban. 4—2 kor.
- Éghajlat. 2 kötet. I. rész. Általános ismeretek és a Föld éghajlatának rövid vázolója 50 képpel. II. rész. Magyarország éghajlata. 93 képpel. 15—12 kor.
- Ruzitska,** Az élelmi szerek kémiai vizsgálata. 30 ábrával. 6—4 kor.
- Scheitz,** A minőségi kémiai analízis módszerei. 13 ábrával és egy szemkép táblával. 8—5 kor.
- Schenzl,** Útmutató meteoritok megfigyelésére. 0.20 kor.

- Schenzl,** Útmutatás földmágnességi helymeghatározásokra. 113 rajzzal. 4—2 kor.
- Schmidt S.,** A kristálytan története. 63 rajzzal. 4—3 kor.
- 'Sigmond,** Mezőgazdasági kémia. 3 rajzzal és 1 táblával. 6—4 kor.
- Soddy,** A rádium. 31 rajzzal. 6—4 kor.
- Steiner,** A színes fotografozás. 7 színes táblával és 59 képpel. 6—4.50 kor.
- Szadeczky,** A zempléni sziget-hegység geológiája. 2.40—1 kor.
- Szilády,** A magyar állattani irodalom ismertetése 1891—1900 végéig. 4—3 kor.
- Szilasi,** Czukrok, cukros anyagok megvizsgálása. 3—1 kor.
- Szutórisz,** A növényvilág és az ember. 198 képpel. 18—13 kor.
- Természettudományi előadások.** Kapható a 9, 10 kötet 3 koronájával és a 4, 7, 13—14, 19, 22, 30, 36, 37, 43—46, 48—54, 56—59 füzet 0.50 koronájával.
- Természettudományi Közlöny.** Kapható az I—XLIV. kötet 6—4 kor., Pótfüzetekkel 8—6 kor.
- Török,** A Lombroso-féle bűnügyi embertan alapeszméjéről. 0.50 kor.
- Tuzson,** Rendszeres növénytan. 1-ső kötet, 281 ábrával (bizomány). Füzve 10—8 kor., kötve 11.20—9.20 kor.
- Walther,** A Föld és az élet története. 368 képpel. 20—15 kor.
- Wodetzky,** Őstökösök. 72 rajzzal és egy táblával. 3.50—2.50 kor.
- Zemplén,** A testek radioaktív viselkedéséről. 14 ábrával. 1 kor.

## TERMÉSZETTUDOMÁNYI TÁRSULAT

BUDAPEST, VIII., ESZTERHÁZY-UTCA 16. SZÁM.

## Mondanivalók.

**1. A Magyar Kémiai Folyóirat** tizenhatszadik évfolyamának 12. füzetét veszik olvasóink. Kérjük ügytársainkat, szíveskedjenek lapunkat ismerőseik körében megismertetni és terjeszteni. Minthogy pedig e lapot csak tetemes áldozatokkal tarthatjuk fenn, hátralekös aláíróinkat a díjak szíves beküldésére kérjük, a melynek könnyebb befizetése végett az első füzethez már megcímezett utalványt csatolunk. E füzet mellékletében folytatjuk „A szerves vegyületek minőségi és mennyiségi analízisének módszerei” című munka közlését. Szerzője Gsell János.

**2. Lapunk teljes évfolyamai** még kaphatók évfolyamonként 6 koronáért, beleértve a mellékleteket is, a melyek a következők: az első évfolyamhoz Than „Qualitativ analysis”, a másodikhoz Lengyel „Quantitativ analysis”, a harmadikhoz Felletár-Jahn „Törvénytörési kémia”, a negyedikhez Nuricsán „Útmutatás a kémiai kísérletezésben”, a kilencedik és tizedikhez 'Sigmond Elek „Mezőgazdasági che-

mia”, a tizedik és tizenegyedikhez Ruzitska Béla „Élelmiszerek vizsgálata”, a tizenkettedik és tizenharmadikhoz Kosutány Tamás „Mezőgazdasági kémiai technológia”, a tizenegyedik és tizenötödikhez Bartal Aurél „Szerves készítmények előállítása”, a tizenhatodikhoz Scheitz „A minőségi kémiai analízis módszerei”. Ezek a mellékletek külön könyv alakjában is megszerezhetők a titkári hivatalban (Budapest, VIII., Eszterházy-utca 16. szám). — Az ötödik és hatodik évfolyamhoz Winkler Lajos „Gyógyyszerészeti kémia” című munkájának még hiányzó iveit szintén megküldjük t. előfizetőinknek.

**3. A Kémia-ásványtani szakosztály** üléseit (a nyári szünet kivételével) minden hónap utolsó keddjén tartja. Az előadások Dr. Illosvay Lajos szakosztályi jegyzőnél (Budapest, a műegyetem új kémiai laboratóriumában Gellért-tér 4) jelentendők be és ugyanoda küldendők a Kémiai Folyóiratba szánt dolgozatok is, félhasábosan írva.

**FIGYELMEZTETÉS.** A boríték előbbi oldalán közölt részletfizetés-kedvezményre külön is felhívjuk tagtársaink figyelmét.